UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE CHEMISCHE UMSETZUNG VON ω-BROMACETOPHENON MIT α-PICOLIN ZU N-PHENACYL-α-PICOLINIUMBROMID

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe - Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Adolf Schmidt
aus Frankfurt am Main

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main

Dekan: Professor Dr. Herbert Lehmann
1. Berichterstatter: Professor Dr. Hermann Hartmann
2. Berichterstatter: Professor Dr. Theodor Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1965

Herrn PROFESSOR DR. H. HARTMANN,
unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt worden ist, bin ich für seine ständige Anteilnahme und seine wertvollen Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Herrn Dr. H. Heydtmann
danke ich für fruchtbare Diskussionen
während der Entstehung der Arbeit.

Herrn Dr. A. Neumann
danke ich für eine Einführung in die DK-Messung.

E I N L E I T U N G

Quaternierungen von Aminen werden seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts untersucht, um den beträchtlichen Einfluß des Lösungsmittels zu studieren.

Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von MENSCHUTKIN (1), mit dessem Namen diese Reaktionen seither verknüpft sind.

Heute wird die Auffassung vertreten, daß die Geschwindigkeit von MENSCHUTKIN-Reaktionen in verdünnter Lösung von mehr als einer physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittels beeinflußt wird (2). Eine dieser Lösungsmitteleigenschaften dürfte die statische Dielektrizitätskonstante sein. Seit ungefähr 25 Jahren ist ein aus zwei theoretisch fundierten Gleichungen zusammengesetzter Ausdruck bekannt (3), welcher die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels in Verbindung bringt.

Die eine Gleichung stammt von KIRKWOOD (4) und beschreibt den Einfluß elektrostatischer Wechselwirkungskräfte, die zwischen dem als Kontinuum aufgefaßten Lösungsmittel und den darin gelösten Dipolgebilden herrschen, auf die partielle molare freie Enthalpie $\bar{G}$ des Gelösten in ideal verdünnter Lösung - bei gegebenem Druck, gegebener Temperatur und gegebenem Molenbruch des Gelösten - als Funktion der statischen Dielektrizitätskonstante D des Lösungsmittels

$$(1) \qquad \bar{G} = \bar{G}_o - N \frac{\mu^2}{r^3} \frac{D - 1}{2D + 1};$$

μ und r bezeichnen dabei Dipolmoment und Radius des kugelförmig angenommenen Dipolgebildes, N die Löschmidtsche Zahl.

Die andere Gleichung ist ein Ergebnis der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten, derzufolge für jede chemische Reaktion ein kritischer Komplex existiert, der sich während der Reaktion im Gleichgewicht mit den Reaktionspartnern befindet und mit einer charakteristischen Frequenz in die Reaktionsprodukte zerfällt. Unter Verwendung der von EYRING (5)

eingeführten Vereinfachung gilt für ideal verdünnte Lösungen:

(2) $$k_x = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta \bar{G}^+/RT};$$

dabei bezeichnen:

k_B die BOLTZMANN-Konstante,

T die absolute Temperatur,

h das PLANCKsche Wirkungsquantum,

R die allgemeine Gaskonstante,

$\Delta \bar{G}^+$ die sogenannte freie Aktivierungsenthalpie,

k_x die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (kurz: RG-Konstante).

Für die bimolekular verlaufenden MENSCHUTKIN-Reaktionen ist die freie Aktivierungsenthalpie als Differenz der partiellen molaren freien Standardenthalpien des kritischen Komplexes X und der Reaktionspartner A und B aufzufassen:

(3) $$\Delta \bar{G}^+ = \bar{G}_X - \bar{G}_A - \bar{G}_B.$$

Da MENSCHUTKIN-Reaktionen kritische Komplexe zugeschrieben werden, die ebenso wie die Reaktionspartner Dipolgebilde darstellen, sollte gemäß (1) und (2) für ideal verdünnte Lösungen folgende Beziehung gelten:

(4) $$\ln k_x = \ln k_{ox} + \frac{1}{k_B T} (\mu_X^2/r_X^3 - \mu_A^2/r_A^3 - \mu_B^2/r_B^3) \frac{D-1}{2D+1}.$$

Eine experimentelle Überprüfung der Gleichungen (4) und (1) wird durch elektrokinetische und gelegentlich auch durch spezifische Wechselwirkungskräfte gestört (6). Deshalb ist bereits daran gezweifelt worden, daß sich die beiden Beziehungen bei der Erforschung der Eigenschaften von kritischen Komplexen und von Lösungen als nützlich erweisen könnten (7).

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang sind die Beiträge von KELM (8) und BRAUER (9). Durch Untersuchungen der Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln und Dichtemessungen von Flüssigkeiten haben die Autoren die Aktivierungsvolumina $\Delta \bar{V}^+$ sowie die scheinbaren Molvolumina ϕ_A und ϕ_B

der gelösten Reaktionspartner von MENSCHUTKIN-Reaktionen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante bestimmt und gezeigt, daß folgende Beziehung zur Darstellung ihrer Ergebnisse sehr gut geeignet ist:

$$\Delta \bar{V}^{+} + \Delta V^{o} = \Delta V_{1}^{+} - N \frac{\mu_{X}^{2}}{r_{X}^{3}} \frac{3}{(2D + 1)^{2}} \frac{dD}{dP} ;$$

die Bedeutung der Größen $\Delta \bar{V}^{+}$ und ΔV^{o} ergibt sich aus ihren Bestimmungsgleichungen: $\Delta \bar{V}^{+} = - RT\ d\ \ln k_{x}/dP$, $\Delta V^{o} = (\phi_{A} - V_{A}) + (\phi_{B} - V_{B})$, dabei bezeichnen V_{A} und V_{B} die Molvolumina der flüssigen Reaktionsstoffe und P den Reaktionsdruck.

Diese Beziehung haben die Autoren gewonnen, als sie unter Berücksichtigung der nach dem Druck differenzierten Gleichung (1) einen isothermen und isobaren Kreisprozeß für Volumeneffekte durchgeführt haben.

Durch graphische Auftragung der Werte von $\Delta \bar{V}^{+} + \Delta V^{o}$ über den Funktionswerten von $3/(2D + 1)^{2}\ dD/dP$ der zugeordneten Lösungsmittel haben sie für jede von ihnen untersuchte Reaktion eine Gerade erhalten, Die Steigungsmaße der verschiedenen Geraden haben sie zur Abschätzung der Dipolmomente der kritischen Komplexe benützt.

Im Gegensatz zu KELM hat BRAUER gefunden, daß die Absolutwerte von $\Delta \bar{V}^{+} + \Delta V^{o}$, die dem Lösungsmittel Aceton zugeordnet sind, etwas zu groß sind. Der Autor hat in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Acetonmolekeln im Vergleich zu den Molekülen der übrigen von ihm verwendeten Lösungsmittel klein sind und aus diesem Grund eventuell in besonders großer Anzahl an den kritischen Komplex "angelagert" seien.

A U F G A B E N S T E L L U N G

In der ungeklärten Sonderstellung des Acetons innerhalb einer Reihe von Lösungsmitteln, deren Einfluß auf die partiellen Molvolumina der kritischen Komplexe verschiedener MENSCHUTKIN-Reaktionen als rein elektrostatischer Effekt gedeutet worden ist, haben wir einen Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen gesehen.

Um das Argument von BRAUER zu prüfen, haben wir eine Serie von Versuchen geplant, die eine Entscheidung darüber herbeiführen sollte, ob die Molekülgroße des Lösungsmittels bei der "Solvatation" des kritischen Komplexes eine Rolle spielt oder nicht. Für den Fall, daß das erstere zutrifft, haben wir gleichzeitig erfahren wollen, ob dabei der Übergangszustand verändert wird oder nicht.

Wir haben 9 Lösungsmittel ausgewählt, die hinsichtlich ihres Molvolumens bei 2o° C zwei Reihen angehören. Die Lösungsmittel der einen Reihe: Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Cyclohexanon, Nitrobenzol und Benzonitril besitzen ein Molvolumen von 1oo ml/mol, diejenigen der anderen Reihe: Methylenchlorid, Aceton, Propionitril dagegen ein Molvolumen von 7o ml/mol (jeweils bei 2o° C und Normaldruck).

Die Verwendung dieser Losungsmittel sollte auch mögliche Einflüsse der Oxo-Gruppe und Nitrilgruppe erkennen lassen, selbst wenn diese dem Einfluß der Molekülgröße überlagert sind.

Die Auswahl der Reaktion ist von vornherein stark eingeschränkt. Folgende Bedingungen müssen erfüllt werden:

1. Es soll wiederum eine MENSCHUTKIN-Reaktion sein, die streng nach zweiter Reaktionsordnung verläuft.
2. Die Reaktion soll etwa 1o° C unter dem Siedepunkt des flüchtigsten Lösungsmittels, also bei 3o° C, und bei einer Anfangskonzentration der Reaktionspartner von o,1 mol/l noch eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit besitzen.
3. Die Halogenidkomponente soll sich in der vorgeschriebenen Verdünnung ungefähr hundertmal schneller mit der Aminkomponente verbinden als das konkurrierende Lösungsmittel Methylenchlorid.

Nach sorgfältigem Literaturstudium und ausgedehnten Vorversuchen haben wir uns für die Umsetzung von ω-Bromacetophenon mit α-Picolin zu N-Phenacyl-α-picoliniumbromid (1o) entschieden, eine Reaktion, die allen vorgenannten Erfordernissen entspricht.

In Abwandlung der Untersuchungen von KELM und BRAUER, die sich vor allem zur Aufgabe gestellt haben, den vom Lösungsmittel abhängigen Anteil am Aktivierungsvolumen ΔV^{+} zu bestimmen, wollen wir auf die Anwendung des von ihnen entwickelten Kreisprozesses verzichten und folgenden Weg beschreiten:

Durch reaktionskinetische Versuche beschaffen wir uns Funktionswerte c_A und t der Funktionen:

(5) $$1/c_A = kt + J \qquad (L,T,P),$$

die den isothermen und isobaren Verlauf der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln L unter gegebenen Reaktionsbedingungen der Temperatur T und des Druckes P beschreiben.

Gleichung (5) stellt das integrierte Zeitgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung dar in seiner speziellen Form für den Fall, daß die beiden Reaktionspartner A und B in gleichen Konzentrationen im Reaktionsgemisch vorliegen: $c_A = c_B$. Die Bedeutung der Integrationskonstante J ergibt sich aus der Anfangsbedingung $t = 0 : J = (1/c_A)_{t\,=\,0}$. Da wir die Reaktionszeit t in min messen und die Konzentration c_A in mol/l, besitzt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k die Dimension l/mol min.

Anstelle von k würden wir aus Gleichung (5) k_x in der Dimension sec^{-1} erhalten, wenn wir als Zeiteinheit nicht min, sondern sec und als Konzentrationsmaß nicht die Molarität m, sondern den Molenbruch x wählen würden (freilich hätte dann J eine andere Bedeutung: $J = (1/x_A)_{t\,=\,0}$). Da wir in verdünnten Lösungen arbeiten (c_A = o,1 mol/l) und in diesem Konzentrationsbereich zwischen Molarität m und Molenbruch x die Näherung $x = o{,}oo1\ m\ M\ d^{-1}$ gut erfüllt ist - wobei M die Molmasse und d die Dichte des Lösungsmittels bedeuten - kann bei Kenntnis

von M, d und k auch k_x angegeben werden, denn es gilt dann:

$$k_x = \frac{10^3}{60} \frac{kd}{M} .$$

Zur Bestimmung der RG-Konstante k_x in Abhängigkeit vom Druck P führen wir in jedem Lösungsmittel bei 30° C je eine Reihe von mindestens vier Versuchen aus unter den Drucken:
1, 100, 200, 300, 500 kp/cm^2.
Das Aktivierungsvolumen der Reaktion $\Delta\bar{V}^+$, das als Differenz der Reaktionspartner A und B in deren Standardzuständen aufgefaßt wird (11):

(6) $$\Delta\bar{V}^+ = \bar{V}_X - \bar{V}_A - \bar{V}_B ,$$

erhalten wir dann nach der Beziehung:

(7) $$(d \ln k_x/dP)_{T,x_i} = - \Delta\bar{V}^+/RT .$$

Diese Gleichung gilt ebenso wie Gleichung (2), aus der sie durch Differentiation nach dem Druck hervorgegangen ist, nur im Bereich ideal verdünnter Lösungen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aktivitätskoeffizienten f_i der gelösten Stoffe konzentrationsunabhängig sind und vereinbarungsgemäß gleich eins sind. Der somit festgelegte Standardzustand der Stoffe A, B und X ist der jeweils reine, doch im Zustand idealer Verdünnung befindliche Stoff ($x_i = 1$, $f_i = 1$); er ist bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur - Standarddruck und Standardtemperatur entsprechen Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur - lediglich von der Natur des Lösungsmittels abhängig (12).

Die Verwendung von Gleichung (7) ist uns gestattet, da wir zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit verdünnte Lösungen benützen ($c_A = c_B = 0{,}1$ mol/l), für die das HENRYsche Gesetz noch gültig sein sollte (13).

Zur Berechnung des partiellen Molvolumens $\bar{V}_X$ des kritischen Komplexes X im Reaktionsgemisch nach Gleichung (6) müssen die partiellen Molvolumina $\bar{V}_A$ und $\bar{V}_B$ von A und B im ternären System A + B + L bekannt sein.

Da die erforderlichen Messungen durch die chemische Umsetzung von A mit B zu stark gestört werden, entschließen wir uns, die entsprechenden partiellen Molvolumina $\bar{V}'_A$ und $\bar{V}'_B$ in den binären Gemischen A + L und B + L zu bestimmen, in der Annahme, daß die erhaltenen Ergebnisse gute Näherungswerte der Größen $\bar{V}_A$ und $\bar{V}_B$ darstellen. Hierzu messen wir die Dichten der neun Lösungsmittel und der verdünnten und unverdünnten Vorratslösungen von A und B, die wir für unsere reaktionskinetischen Versuche angesetzt haben, bei 3o° C und werten die Ergebnisse nach der "Intercept-Methode" aus (14).

Die Ergebnisse für $\bar{V}_X$ und $\Delta \bar{V}^+$ stellen wir in Abhängigkeit von dem Parameter $p = 3/(2D + 1)^2 \, dD/dP$, der ebenso wie die vorgenannten Größen auf 3o° C und 1 kp/cm² bezogen ist, graphisch dar, um die aus den Beziehungen (1) und (4) durch Differentiation nach dem Druck gewonnenen Gleichungen (8) und (9) zu überprüfen.

(8) $$\bar{V} = \bar{V}_o - N \frac{\mu^2}{r^3} \frac{3}{(2D + 1)^2} \frac{dD}{dP},$$

(9) $$\Delta \bar{V}^+ = \Delta \bar{V}^+_o - N \left(\mu_X^2/r_X^3 - \mu_A^2/r_A^3 - \mu_B^2/r_B^3\right) \frac{3}{(2D + 1)^2} \frac{dD}{dP}.$$

Zur Berechnung der Parameter p stützen wir uns in einigen Fällen (Aceton, Chlorbenzol, Nitrobenzol) auf Meßwerte von NEUMANN (15), in allen übrigen Fällen auf die Ergebnisse eigener Messungen.

Um schließlich noch die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta \bar{G}^+$ und die Aktivierungsentropie $\Delta \bar{S}^+$ auf der Grundlage von Beziehung (2) diskutieren zu können, untersuchen wir auch die Temperaturabhängigkeit der RG-Konstante k, indem wir in jedem Lösungsmittel, mit Ausnahme von Methylenchlorid, bei P = 1 kp/cm² jeweils eine Versuchsreihe bei 3o, 4o und 5o° C ausführen.

S U B S T A N Z E N   U N D   L Ö S U N G E N

1. Herkunft der Substanzen

Die für unsere Untersuchungen benötigten Lösungsmittel und Reaktionsstoffe wurden von verschiedenen Firmen in meist sehr reiner Form käuflich erworben.

Herkunft und Reinheitsgrad der uns gelieferten Substanzen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Toluol	MERCK (8325)	Nitrobenzol hell, Erg.B.6,	RITTER
Aceton	MERCK (14)	Methylenchlorid, 98 %-ig,	FLUKA
Chlorbenzol	MERCK (1791)	Propionitril	SCHUCHARDT
Brombenzol	MERCK (1786)	ω-Bromacetophenon, F=51 °C	SCHUCHARDT
Benzonitril	MERCK (18oo)	α-Picolin für Chromatogr.	RIEDEL-DE HAEN
Cyclohexanon	MERCK (289o)		

2. Reinigung der Substanzen

Vor ihrer Verwendung wurden die Stoffe speziellen Reinigungsverfahren unterworfen.

Die Flüssigkeiten wurden zunächst über geeigneten wasserentziehenden Stoffen mehrere Tage stehen gelassen, danach von ungelöstem Trockenmittel durch Abdekantieren oder Filtrieren getrennt und schließlich über eine mit Glaswendeln gefüllte Kolonne, die ungefähr 25 theoretische Böden besitzt, bei einem optimalen Rücklaufverhältnis von 1 : 25 bis 1 : 3o destilliert. Für α-Picolin wurde Ätzkali, für Aceton, Cyclohexanon und Methylenchlorid wurde Calciumchlorid, für alle übrigen Flüssigkeiten wurde Phosphorpentoxyd als Trockenmittel verwendet.

Der Reinheitsgrad der verwendeten Flüssigkeiten geht aus nachfolgender Zusammenstellung hervor:

Lösungsmittel	KP (°C)	P (Torr)	n_D^{20}	d_4^{30}
α-Picolin	128,8	749	1,5oo2	o,93537
Aceton	55,8	754	1,3586	o,77878
Cyclohexanon	53,6	24	1,45o2	o,938o1
Toluol	1o9,8	744	1,496o	o,85577
Chlorbenzol	132,1	772	1,5248	1,o9564
Brombenzol	155,3	749	1,5599	1,48171
Benzonitril	79,5	2o	1,5287	o,99595
Nitrobenzol	97,1	23	1,5524	1,19323
Propionitril	97,1	758	1,3658	o,77191
Methylenchlorid	39,7	752	1,4243	1,3o545

ω-Bromacetophenon wurde dreimal aus Methanol p.a. umkristallisiert und im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet; weiße, blättchenförmige Kristalle wurden erhalten, die bei 51° C schmelzen.

3. Herstellung der Vorratslösungen

Die benötigten Massen der Reaktionsstoffe wurden unter Berücksichtigung des Luftauftriebs berechnet (16) und auf einer SATORIUS-Waage in Glasgefäße eingewogen; der relative Fehler der Einwaage konnte im allgemeinen kleiner als $\pm 2 \cdot 1o^{-4}$ gehalten werden. Jede Einwaage wurde aus dem Glasgefäß durch Spülen mit Lösungsmittel quantitativ in einen amtlich geeichten Meßkolben (1oo ml) überführt und mit Lösungsmittel aufgefüllt und gemischt. Danach wurde die Lösung bei 2o° C thermostatisiert und endgültig bis zum Eichstrich mit Lösungsmittel aufgefüllt.
Von jedem Lösungsmittel stellten wir zwei äquimolare (binäre) Lösungen der Reaktionsstoffe α-Picolin und ω-Bromacetophenon her. In den meisten Fällen setzten wir Vorratslösungen an, deren Konzentration o,2 mol/l betrug. Um die Versuchszeit in einem angemessenen Rahmen halten zu können, stellten wir von Methylenchlorid und Toluol Lösungen doppelt so großer und von Nitrobenzol, Propionitril und Benzonitril Lösungen halb so großer Konzentration her.

VERSUCHSBESCHREIBUNG

1. Versuche zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die für Versuche unter höheren Drucken benutzte Apparatur ist bereits von MOSCH (17) und BRAUER (18) ausführlich beschrieben worden. Sie besteht im wesentlichen aus einem thermostatisierten Autoklaven, der das Reaktionsgefäß aufnimmt und mit Öl gefüllt ist, einer Handpumpe, mit der das Öl des verschlossenen Autoklaven unter Druck gesetzt werden kann, und einem Manometer, das den Öldruck anzeigt.

Die verwendeten Reaktionsgefäße sind aus einem Glasrohr, einem Schliffverschluß und einem Teflonzylinder, der den Gefäßboden bildet, zusammengesetzt. Der Teflonkörper, der einen Eisenkern enthält und in einem Pyrexrohr geführt wird, gewährleistet die Druckübertragung vom komprimierten Öl des Autoklaven auf die Reaktionslösung.

Bei der Durchführung der Versuche mußte darauf geachtet werden, daß innerhalb einer jeden Versuchsreihe, die zur Bestimmung der RG-Konstante unter gegebenen Reaktionsbedingungen führen sollte, eine bestimmte Anfangsbedingung $J = (1/c_A)_{t=0}$ eingehalten wurde. Dies geschah auf folgende Weise:

Je zwei ml der bei Zimmertemperatur aufbewahrten äquimolaren Vorratslösungen der Reaktionspartner wurden unter Verwendung amtlich geeichter Pipetten in ein Gefäß gebracht und sofort durch kräftiges Schütteln gemischt; gleichzeitig wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Danach wurden drei ml der Mischung in ein Reaktionsgefäß abpipettiert, dieses verschlossen und 9 min nach dem Mischen in das vorgesehene Wärmebad gebracht. Nach weiteren 6 min wurde der Reaktionsdruck hergestellt; dieser Zeitpunkt wurde als Beginn der Reaktionszeit aufgefaßt.

Bei Versuchen unter Normaldruck wurde dieses Verfahren etwas abgewandelt, damit eine ganze Versuchsreihe zu gleicher Zeit gestartet werden konnte: je 1o ml der Vorratslösungen wurden

gemischt; 6 Ampullen wurden mit jeweils 3 ml der Mischung gefüllt, nacheinander abgeschmolzen und danach gleichzeitig in das Wasserbad eines LAUDA-Ultrathermostaten getaucht. Ungefähr 1o min später wurde eine Stoppuhr betätigt, und der Zeitpunkt als Reaktionsbeginn gewertet.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch eingefroren, quantitativ in Methanol p. a. aufgenommen, mit ca. 1 ml 2n Schwefelsäurelösung angesäuert und mit n/5o oder n/1oo Silbernitratlösung titriert.

Der Äquivalenzpunkt wurde potentiometrisch bestimmt; als Elektrode diente eine Silber-Silberchlorid-Einstabmeßkette von INGOLD (Typ 47o-NS), als Spannungsmesser ein KNICK-Gerät (Typ pH 35).

2. Versuche zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten

Die Versuche zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten wurden mit Hilfe eines Bikappillarpyknometers (8), eines LAUDA-Ultrathermostaten und einer SATORIUS-Waage ausgeführt.

Das Pyknometer wurde mit Flüssigkeit von Zimmertemperatur gefüllt, bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts in das Wasserbad des auf 3o° C einregulierten Thermostaten getaucht, danach durch Abspülen mit Aceton p. a. sowohl von anhaftendem Wasser befreit als auch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Alsbald wurden die Verschlußkappen aufgesetzt und auf der Balkenwaage die scheinbare Masse M' des Körpers gemessen.

Um die Reproduzierbarkeit der Messung zu überprüfen, wurde nach dem Entfernen der Schliffkappen eine kleine Menge der Flüssigkeit nachgefüllt, wiederum thermostatisiert, mit Aceton gespült und gewägt. Für jede Flüssigkeit wurden mindestens drei derartige Kontrollwägungen ausgeführt.

Jedesmal, wenn die Kontrollmessungen von M' beendet waren, wurde das Gefäß entleert, mit Methanol p.a. und Aceton p.a. ausgespült und im getrockneten Luftstrom einer Wasserstrahlpumpe von Flüsskigkeitsresten befreit. Vor seiner weiteren Verwendung wurde sodann das Pyknometer auf die Waage gebracht und durch wiederholte Wägungen seine scheinbare Masse M_P' ermittelt.

Außer den neun Lösungsmitteln und den verdünnten und unverdünnten Vorratslösungen von α-Picolin und ω-Bromacetophenon wurde auch bidestilliertes Wasser als Flüssigkeit verwendet.

3. Versuche zur Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstante von organischen Lösungsmitteln

Zur Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstante - im folgenden kurz DK genannt - von organischen Lösungsmitteln stand die von NEUMANN (15) aufgebaute Apparatur zur Verfügung.

Sie besteht aus einer Meßzelle, die zur Kompression ihres Inhalts in einem Autoklaven untergebracht werden kann, einem Wärmebad, in dem der Autoklav thermostatisiert wird, und einem Präzisionsmeßgerät zur Bestimmung der statischen DK.

Das Meßgerät ist von der Firma WISSENSCHAFTLICH - TECHNISCHE WERKSTÄTTEN gebaut worden und arbeitet nach der Überlagerungsmethode bei einer Meßfrequenz von 2,o MHz ("Dipolmeter DM o,1"). Im Prinzip wird die Summe der Kapazitäten von Meßzelle und Meßkondensator, die sich in Parallelschaltung in einem Schwingkreis befinden, konstant gehalten, indem die Frequenz des Oszillators der ihr überlagerten Normalfrequenz eines Bezugsoszillators durch kontinuierliche Veränderung der Kapazität des Meßkondensators so gut angeglichen wird, daß auf dem Bildschirm einer Braunschen Röhre Schwebungsnull zu erkennen ist.

Die Versuche zur Bestimmung der statischen DK der Lösungsmittel wurden auf folgende Weise ausgeführt:
Die mit Aceton p.a. gereinigte Meßzelle wurde im Trockenschrank bei ca. 12o° C ein bis zwei Stunden ausgeheizt, in einem

Exsikkator auf Zimmertemperatur abgekühlt und schließlich zur Beseitigung von Restfeuchtigkeit mit getrocknetem Reinststickstoff durchströmt; daraufhin wurde sie an das Dipolmeter, das mindestens schon eine Stunde zuvor eingeschaltet worden war, angeschlossen und ihre Kapazität gemessen. Anschließend wurde sie mit Flüssigkeit, deren DK bestimmt werden sollte, gefüllt, in den bei 3o,o° C thermostatisierten Autoklaven gesetzt und wiederum an das Dipolmeter angeschlossen; der Autoklav wurde druckdicht verschlossen,und nach ungefähr einer Stunde wurde die Meßzelle samt Inhalt unter den gewünschten Druck gesetzt, der durch Handpumpen erzeugt und mit einem geeichten Manometer gemessen wurde; nach einer halben Stunde war die erzeugte Kompressionswärme abgeführt, und die eigentliche Messung konnte ausgeführt werden.

AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

1. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Das Titrationsergebnis eines jeden Versuches läßt auf die in Lösung entstandene Salzmenge n_s (in mol) schließen:

$$n_s = a\, c_{Ag} ,$$

wobei a (in l) den Verbrauch und c_{Ag} (in mol/l) die Konzentration der verwendeten Silbernitratlösung bezeichnen.

Vom Zeitpunkt der Entstehung der Lösung bis zur Beendigung der Titration hat die Molzahl der in Lösung angebotenen Reaktionsstoffe A und B um den Betrag n_s abgenommen, so daß von den ursprünglich in Lösung vorhandenen n_{oA} Molen von A nur noch $n_A = n_{oA} - n_s$ Mole verblieben sind.

Da uns $v_{P,T}$, das Volumen der Lösung unter Reaktionsbedingungen, unbekannt ist, beziehen wir n_A auf $v_{1,2o}$, das Volumen der Lösung unter Meßbedingungen (P = 1 kp/cm^2 und T = 2o$^\circ$ C), und erhalten die Konzentration $c'_A = n_A/v_{1,2o}$ (mol/l).

Weil die für unsere Versuche verwendeten Lösungen hinreichend verdünnt gewesen sind (c'_A = o,1 mol/l), gelten für die gesuchte Konzentration c_A und den entsprechenden Molenbruch x_A in guter Näherung folgende Beziehungen:

$$c_A = c'_A\, d_{P,T}/d_{1,2o} \quad \text{und} \quad x_A = c'_A\, V_{1,2o} ,$$

wobei d die Dichte und V das Molvolumen (in l) des Lösungsmittels unter den indizierten Bedingungen des Druckes P und der Temperatur T bezeichnen.

Die Ergebnisse $1/c'_A$ einer jeden Versuchsreihe, die zur Bestimmung der RG-Konstanten k unter gegebenen Reaktionsbedingungen ausgeführt worden ist, tragen wir graphisch in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t (in min) auf und bestimmen den Anstieg k' der erhaltenen Geraden:

$$1/c'_A = k' t + (1/c'_A)_{t=o} \qquad \text{(t in min).}$$

Es läßt sich leicht einsehen, daß k' mit k, dem Steigungsmaß der Geraden

$$1/c_A = k\,t + (1/c_A)_{t=0} \qquad \text{(t in min)},$$

und mit k_x, dem Anstieg der Geraden

$$1/x_A = k_x t + (1/x_A)_{t=0} \qquad \text{(t in sec)},$$

in folgenden Beziehungen steht:

$$(10)\; k = k' d_{1,20}/d_{P,T} \quad \text{und} \quad (11)\; k_x = k'/60\, V_{1,20} .$$

Da für alle von uns verwendeten Lösungsmittel die Dichte bei Normaldruck im Temperaturbereich von 20 bis 50° C bekannt ist, können die zur Bestimmung der ARRHENIUSschen Aktivierungsenergie erforderlichen Korrekturen $d_{1,20}/d_{1,T}$ ohne weiteres beschafft werden.

Da auch die Molvolumina $V_{1,20}$ der verwendeten Lösungsmittel bekannt sind, können k_x-Werte jederzeit, wenn dies erforderlich ist, aus den entsprechenden Werten von k berechnet werden.

Die von uns benützten Korrekturen $d_{1,20}/d_{1,T}$ und $V_{1,20}$ sind im Anhang (Seite 86) zusammengestellt.

2. Die scheinbare Aktivierungsenergie

Definitionsgemäß ist die scheinbare Aktivierungsenergie E einer einfachen chemischen Reaktion : $E = RT^2(d \ln k/dT)$, wobei R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion symbolisieren.

Bei den weitaus meisten Reaktionen ist E innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig, so daß die integrierte Gleichung – auch "integrierte ARRHENIUS-Gleichung" genannt – in der Form

$$\ln k = -\,E/RT + \ln A$$

zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der RG-Konstante k gut geeignet ist. Die Integrationskonstante A heißt Aktionskonstante. Die Gleichung beschreibt eine Gerade mit dem Anstieg

- E/R und dem Ordinatenabschnitt ln A.

Bei der graphischen Darstellung unserer Ergebnisse zeigt sich, daß systematische Abweichungen von der geforderten Geraden auftreten, die durch Meßfehler allein nicht zu deuten sind. Um diesen Effekt klar herauszustellen, berechnen wir für jedes Lösungsmittel unserer Auswahl zwei Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie; der eine, E_{3o}^{4o}, gilt im Temperaturbereich von 3o bis 4o° C und der andere, E_{4o}^{5o}, im Intervall von 4o bis 5o° C. Wir bedienen uns dabei der Bestimmungsgleichung

$$E_T^{T+\Delta T} = 2{,}3o3\ R\ (\log k_{T+\Delta T} - \log k_T)(T + \Delta T)T/\Delta T,$$

die an sich nur gültig ist, wenn E in dem Bereich von T bis T + ΔT temperaturunabhängig ist.

3. Thermodynamische Aktivierungsgrößen

Die Theorie des Übergangszustandes liefert einen Zusammenhang zwischen der RG-Konstante k_x und der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta \bar{G}^+$:

(2) $$k_x = k_B T\ h^{-1}\ e^{-\Delta \bar{G}^+/RT},$$

der in dieser Form lediglich für ideal verdünnte Lösungen gilt.

Die Größe $\Delta \bar{G}^+$ ist die Differenz der partiellen molaren freien Enthalpien der in ihren Standardzuständen befindlichen Molekülgebilde des kritischen Komplexes X und der Reaktionspartner A und B:

(3) $$\Delta \bar{G}^+ = \bar{G}_X - \bar{G}_A - \bar{G}_B.$$

Wie bereits erwähnt (S. 6), ist als Standardzustand von A, B und X der jeweils reine, doch im Zustand idealer Verdünnung befindliche Stoff anzusehen (x_i = 1, f_i = 1); Standarddruck und Standardtemperatur entsprechen dabei Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur.

Da wir k_x in hinreichend verdünnten Lösungen bestimmen ($x_A = x_B$ = o,o1), ist uns die Verwendung von Gleichung (2) gestattet.

a) Die freie Aktivierungsenthalpie

Zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta\bar{G}^{+}$ der Reaktion von α-Picolin mit ω-Bromacetophenon in Lösung unter bestimmten Bedingungen des Druckes P (P = 1 kp/cm^2) und der Temperatur T verwenden wir die Bestimmungsgleichung

(12) $$\Delta\bar{G}^{+} = 2{,}3o26\ R\ T\ (\log k_B T/h - \log k_x),$$

wobei wir für k_x gemäß Beziehung (11) $k'/6o\ V_{1,2o}$ einsetzen. Für k_B, h und R verwenden wir folgende Werte (19):

k_B = 1,38o5 $1o^{-16}$ erg grad $^{-1}$, R = 1,9865 cal grad^{-1} mol^{-1},
h = 6,6254 $1o^{-27}$ erg sec^{-1}.

b) Das Aktivierungsvolumen

Die Änderung der RG-Konstante k_x in Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Temperatur kann mit dem Aktivierungsvolumen $\Delta\bar{V}^{+}$ in Verbindung gebracht werden, denn es ist $(d\ \bar{G}^{+}/dP)_T = \Delta\bar{V}^{+}$. Zur Bestimmung der Größe $\Delta\bar{V}^{+}$, die der Differenz der partiellen Molvolumina der in ihren Standardzuständen befindlichen Molekülgebilde von X, A und B entspricht: $\Delta\bar{V}^{+} = \bar{V}_X - \bar{V}_A - \bar{V}_B$, verwenden wir die Gleichung:

(7a) $$\Delta\bar{V}^{+} = -\ 2{,}3o3\ R\ T\ (d \log k_x/dP)_{T,x_i}.$$

Da wir den Druck in kp cm^{-2} messen, setzen wir für R den Wert R = 84,77 kp cm grad^{-1} mol^{-1} ein und erhalten $\Delta\bar{V}^{+}$ in ml mol^{-1}.

Da gemäß Beziehung (11)

$$(d \log k_x/dP)_T = (d \log k'/dP)_T$$

ist, ermitteln wir die Größe $(d \log k_x/dP)_T$ als Anstieg der Gerade

$$\log k' = \log k_1' + (d \log k'/dP)(P - 1),$$

die wir erhalten, wenn wir die k'-Werte, die einem bestimmten Lösungsmittel zugeordnet sind und für 3o,o° C gelten, logarithmisch über den zugehörigen P-Werten auftragen.

Die dabei getroffene Vereinfachung, daß $\Delta\overline{V}^{+}$ in dem untersuchten Druckbereich druckunabhängig sei, ist unter Berücksichtigung eines relativen Fehlers in k' von ± 2 % durchaus gerechtfertigt.

c) Die Aktivierungsentropie

Wenn die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta\overline{G}^{+}$ als Funktion der Temperatur T bei konstantem Druck P (P = 1 kp cm^{-2}) bekannt ist, kann gemäß der thermodynamischen Beziehung $-\Delta\overline{S}^{+} = (d\Delta\overline{G}^{+}/dT)_P$ der Wert von $-\Delta\overline{S}^{+}$ bei T = 3o3,2° K als Anstieg der Tangente, welche die Kurve $\Delta\overline{G}^{+} = F(T)$ an der Stelle T = 3o3,2° K berührt, bestimmt werden.

Da wir $\Delta\overline{G}^{+}$ lediglich bei drei verschiedenen Temperaturen kennen und $\Delta\overline{S}^{+}$ vergleichsweise stark von der Temperatur abhängt, müssen wir uns mit einer groben Schätzung von $\Delta\overline{S}^{+}$ zufrieden geben.

Wir fassen $\Delta\overline{G}^{+} = F(T)$ im Bereich von T bis T+ΔT als Gerade auf und vernachlässigen dabei die erste und alle höheren Ableitungen von $-\Delta\overline{S}^{+}$ nach der Temperatur. Der Fehler, der durch diese Vernachlässigung entsteht, darf als lösungsmittelunabhängig angesehen werden, da die Änderungen der von uns abgeschätzten Differenzen $\overline{S}^{+}_{T} - \Delta\overline{S}^{+}_{T+\Delta T}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel im Bereich der Fehlergrenzen dieser Differenzen liegen.

Für die Aktivierungsentropie bei T° C $\Delta\overline{S}^{+}_{T}$ geben wir folgende Näherungswerte an:

$$\Delta\overline{S}^{+T'}_{T} = \frac{\Delta\overline{G}^{+}_{T} - \Delta\overline{G}^{+}_{T'}}{T' - T},$$

wobei wir für T, T' die Wertepaare 3o,4o und 4o,5o und 3o,5o (° C) einsetzen.

4. Die Dichte

Die experimentellen Operationen zur Dichtebestimmung von Lösungen und Lösungsmitteln haben Meßwerte geliefert von M',

der scheinbaren Masse des bei 3o° C mit Flüssigkeit gefüllten Pyknometers, und von M'_P, der scheinbaren Masse des Pyknometers. Die genannten Massen müssen deshalb als scheinbare Massen aufgefaßt werden, weil die Messungen unter dem Einfluß des Luftauftriebs ausgeführt worden sind.

Bei der Berechnung des Volumens v_F, einer Flüssigkeitsmenge, die bei 3o° C im Pyknometer untergebracht werden kann, stützen wir uns auf sehr genaue Angaben der Wasserdichte bei 3o,o° C (2o).

Durch Einsetzen von M', das wir unter Verwendung von bidestilliertem Wasser als Flüssigkeit gemessen haben, und von M'_P in die Gleichung (13) $M' - M'_P = M'_F$ erhalten wir die scheinbare Masse M'_F der Wassermenge, die bei 3o,o° C in dem gefüllten Pyknometer enthalten ist; die wahre Masse M_F des Wassers berechnen wir mit Hilfe der Beziehung

(14) $$M_F = M'_F + d_L M'_F \, (1/d_F - 1/d_G),$$

in der mit d_L, d_F, d_G die Dichten der Luft, der Flüssigkeit und der Gewichtskörper bezeichnet sind; die Werte von d_L, d_F und d_G sind bekannt. Schließlich dividieren wir M_F durch d_F - für beide Größen stehen Werte von reinem Wasser, die sich auf 3o,o° C beziehen - und erhalten das gesuchte Volumen v_F, denn es ist $v_F = M_F/d_F$.

Anschließend berechnen wir aus unseren übrigen Meßwerten für M' nach den Beziehungen (13) und (14) die Werte von M_F und erhalten nach Division durch v_F die Dichten unserer untersuchten Lösungen und Lösungsmittel. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß wir dabei in Gleichung (14) für d_F die scheinbare Dichte $d'_F = M'_F/v_F$ einsetzen und den Korrekturfaktor $d_L \, (1/d_F - 1/d_G)$ einer Tabelle entnehmen (16).

5. Das partielle und das scheinbare Molvolumen

Die uns nun zur Verfügung stehenden Dichten d_F binärer Lösungen und reiner Lösungsmittel erlauben die Bestimmung der partiellen Molvolumina $\bar{V}_1$ der gelösten Substanzen in Lösung.

Wir bedienen uns eines graphischen Verfahrens (Intercept-Methode), dem folgende Beziehung zugrunde liegt (14):

$$v = w_2 \, (dv/dw_2) + \bar{v}_1 \, .$$

Hierin kommt zum Ausdruck, daß die Tangente, die bei $w_2 = b$ an die Kurve $v = f(w_2)$ gelegt wird, die Ordinate bei $w_2 = o$ im Punkt $v = (\bar{v}_1)_b$ schneidet.

Die verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

v ist das spezifische Volumen der Lösung: $v = 1/d_F$;

$\bar{v}_1$ ist das partielle spezifische Volumen des Gelösten: $\bar{v}_1 = \bar{V}_1/M_1$;

w_1 und w_2 sind die Massenbrüche der beiden Systemkomponenten:

$w_1 = n_1M_1/(n_1M_1 + n_2M_2)$ und $w_2 = n_2M_2/(n_1M_1 + n_2M_2)$,

wobei n_1 und n_2 die Molzahlen, M_1 und M_2 die Molmassen des Gelösten und des Lösungsmittels bezeichnen.

Die Werte von v und w_2 einer binären Lösung, deren Molarität bezüglich des Gelösten c_1 ist, können unter Verwendung der Beziehungen: $v = 1/d_F$, $w_2 = 1 - w_1$ und $w_1 = c_1M_1/1000\ d_F$ berechnet werden, wenn die Werte von d_F, c_1 und M_1 der Lösung bekannt sind.

Die in diesem Sinne vorgenommene Auswertung und graphische Darstellung unserer Ergebnisse zeigt erfreulicherweise, daß für 14 von 16 untersuchten binären Lösungen unter Berücksichtigung eines relativen Fehlers in d_F von maximal $\pm 10^{-4}$ das Steigungsmaß dv/dw_2 in dem von uns gewählten Konzentrationsbereich unabhängig von w_2 ist, und somit $\bar{v}_1$ und $\bar{V}_1$ schon durch drei Wertepaare für v und w_2 mit ausreichender Sicherheit bestimmt sind.

Um einen Vergleich von scheinbaren mit partiellen Molvolumina zu ermöglichen, berechnen wir auch die scheinbaren Molvolumina ϕ_1. Hierzu verwenden wir die Beziehung (21):

$$\phi_1 = M_1/d_{Lm} - 1000\ (d_{Ls} - d_{Lm})/c_1 d_{Lm};$$

M_1 und c_1 bezeichnen wiederum Molmasse und Molarität des Gelösten; d_{Lm} und d_{Ls} sind die Dichten des Lösungsmittels und der Lösung.

6. Die statische Dielektrizitätskonstante

Die Ergebnisse, die bei der Messung der statischen DK erhalten worden sind, müssen von Skalenteilen auf DK-Werte umgerechnet werden. Hierzu verwenden wir Beziehungen, die NEUMANN (15) durch Messungen mit Eichflüssigkeiten erhalten hat.

7. Der Differentialquotient $(dD/dP)_T$

Um die Funktionswerte von $3/(2D + 1)^2$ dD/dP bei Normaldruck und 3o° C von insgesamt sechs Lösungsmitteln kennenzulernen, haben wir bei 3o° C die DK dieser Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Je zwei Meßreihen haben wir erhalten (Anhang), die es gestatten, die gesuchten Differentialquotienten $(dD/dP)_T$ bei Normaldruck und 3o° C zu bestimmen.

Hierzu bedienen wir uns der von BRAUER (18) beschriebenen Sekanten-Methode. Besonders zu erwähnen ist lediglich, daß wir durch die Punkte, die wir bei der graphischen Auftragung von $(D_P - \bar{D}_1)/(P - 1)$ über P erhalten, eine Gerade legen und dabei im Bereich niedriger Drucke (1 bis 1oo kp/cm^2) größere Abweichungen der Punkte von der Geraden zulassen; für $\bar{D}_1$ setzen wir jeweils den Mittelwert von D_1 ein.

Die Ergebnisse, die wir als Funktionswerte der Geraden bei P = 1 kp/cm^2 erhalten, rechnen wir schließlich noch um, so daß sie auf die Einheit 1 cm^2/dyn bezogen sind.

F E H L E R A B S C H A T Z U N G

Um die Sicherheit unserer Ergebnisse beurteilen zu können, erscheint es angebracht, die Meßfehler abzuschätzen und ihren Einfluß auf die Bestimmungsgrößen zu untersuchen.

Zur Berechnung der Einzelfehler einer jeden Bestimmungsgröße bedienen wir uns der Methode der partiellen Differentiation und halten uns bei der Bestimmung der jeweiligen Gesamtfehler an das GAUSSsche Fehlerfortpflanzungsgesetz.

1. Konzentrationsfehler

Aus den Ergebnissen der argentometrischen Titration der Reaktionsgemische schließen wir auf die Molaritäten c'_A der Reaktionskomponente A nach der Beziehung:

$$c'_A = c'_{oA} - a\, c_{Ag}/v_o;$$

c'_{oA} ist die Anfangskonzentration von A unmittelbar nach Herstellung des Reaktionsgemisches, das in einem Versuch bestimmten Reaktionsbedingungen ausgesetzt werden soll (in mol/l);

v_o bezeichnet das Volumen der für den Versuch verwendeten Menge des Reaktionsgemisches (in l);

c_{Ag} ist die Konzentration der Silbernitratlösung, die zur Titration verwendet wird (in mol/l);

a ist das bei der Titration verbrauchte Volumen der Maßlösung (in l).

Der Gesamtfehler der Konzentration c'_A wird bestimmt durch die Unsicherheiten in c'_{oA} und v_o und a. Das Zusammenwirken der einzelnen Fehler Δc_{oA} und Δv_o, die auf Pipettierfehlern beruhen, und des Titrationsfehlers Δa kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$\Delta c'_A = \pm\sqrt{(\Delta c'_{oA})^2 + (a\,\Delta m)^2 + (m\,\Delta a)^2},$$

wobei $m = c_{Ag}/v_o$ ist.

Der Fehler $\Delta c'_{oA}$ entsteht durch fehlerhafte Abmessung der Volumina v_A und v_B der Vorratslösungen von A und B. Er kann mit dem Pipettierfehler Δv_A in folgende Beziehung gebracht werden:

$$\Delta c'_{oA} = \pm \frac{c'_{oA}}{2} \frac{\Delta v_A}{v_A} 2^{1/2};$$

sie läßt sich unter Beachtung von $v_A = v_B$ und $\Delta v_A = \Delta v_B$ aus dem Ansatz $c'_{oA} = C_o v_A/(v_A + v_B)$ herleiten, in dem C_o die Konzentration (in mol/l) der beiden Vorratslösungen bezeichnet.

Der durch den Pipettierfehler Δv_o bewirkte Fehler in m ist einfach:

$$\Delta m = \pm m \, \Delta v_o/v_o \, .$$

Um einen Eindruck von der Größenordnung und Variationsbreite des relativen Konzentrationsfehlers $\Delta c'_A/c'_A$ zu erhalten, haben wir unter der Annahme, daß: $\Delta v_A/v_A = \Delta v_o/v_o = \pm 2 \; 1o^{-3}$ und $\Delta a = \pm 1o^{-5}$ (1) ist, die Fehler $\Delta c'_A/c'_A$ ausgewählter Versuche, die mit verschiedenen Lösungen angestellt worden sind, berechnet und in Tabelle (1) aufgenommen.

Tabelle (1)

Lösungsmittel	c'_{oA}	c_{Ag}	a $1o^3$	$(\Delta c'_A/c'_A)1o^3$
Methylenchlorid	o,2oo	o,o2o	3,58	1,64
			7,69	2,16
			11,27	2,6o
Brombenzol	o,1oo	o,o2o	1,58	1,73
			3,8o	2,17
			5,16	2,56
Propionitril	o,o5o	o,o1o	1,54	1,74
			2,96	1,98
			6,33	3,o4

2. Fehler der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

a) Der Einfluß des Zeitfehlers und des Konzentrationsfehlers

Die Ergebnisse zweier Versuche, die unter gegebenem Druck und gegebener Temperatur ausgeführt worden sind, reichen aus zur Bestimmung der RG-Konstanten k', denn es gilt:

$$k' = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \frac{(c_1 - c_2)}{c_1 c_2},$$

wobei c_1 und c_2 die Ergebnisse für die Konzentration c'_A, t_1 und t_2 die Messungen der Reaktionszeit t darstellen.

Da den Angaben c_1, c_2, t_1, t_2 die Fehler Δc_1, Δc_2, Δt_1, Δt_2 anhaften, entsteht ein Fehler in k', der durch folgende Gleichung bestimmt ist (22):

$$(\Delta k'/k')^2 = \frac{t_1^2}{(t_2 - t_1)^2} \frac{(\Delta t_1)^2}{t_1^2} + \frac{t_2^2}{(t_2 - t_1)^2} \frac{(\Delta t_2)^2}{t_2^2} + \frac{c_2^2}{(c_2 - c_1)^2} \frac{(\Delta c_1)^2}{c_1^2} + \frac{c_1^2}{(c_2 - c_1)^2} \frac{(\Delta c_2)^2}{c_2^2}$$

Für t_1, c_1 und t_2, c_2 setzen wir die Ergebnisse mit kürzester und längster Reaktionszeit einiger Versuchsserien, die zur Bestimmung verschiedener k'-Werte ausgeführt worden sind, ein und erhalten mit unseren Schätzwerten für Δt, $\Delta c_1/c_1$ und $\Delta c_2/c_2$ annähernd die Fehler $\Delta k'/k'$, die den graphisch ermittelten k'-Werten als Folge fehlerhafter Konzentrations- und Zeitbestimmungen anhaften: Tabelle (2):

Lösungsmittel	c'_{oA}	c_{Ag}	10^3 a	t	$(\Delta c'_A/c'_A)10^3$	$(\Delta k'/k')10^2$
Methylenchlorid	0,200	0,020	3,58 7,69	97 260	1,64 2,16	1,75
Chlorbenzol	0,100	0,020	1,42 3,08	380 977	1,73 2,00	2,07
Aceton	0,100	0,020	2,68 6,88	222 927	1,94 3,33	1,07
Propionitril	0,050	0,010	2,96 6,27	270 854	1,98 3,03	1,25

b) Der Einfluß des Temperaturfehlers

Die Werte der RG-Konstanten k, die für bestimmte Temperaturen T angegeben werden, besitzen eine gewisse Unsicherheit $\Delta k/k$, die auf Fehler ΔT der Temperaturangabe zurückzuführen sind. Der Zusammenhang zwischen $\Delta k/k$ und ΔT läßt sich von der ARRHENIUS-Gleichung ableiten. Es ist:

$$\Delta k/k = \pm (E/RT^2)\Delta T,$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante in cal/mol grad,
E die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie in cal/mol ist.

Da die von uns untersuchte Reaktion in dem gewählten Temperaturintervall eine Aktivierungsenergie von ca. 13ooo cal/mol besitzt und der Temperaturfehler $\pm o{,}1^\circ$ K betragen dürfte, ist mit einem relativen Fehler von $\Delta k/k = o{,}7\ 1o^{-2}$ bei $T = 3o3{,}2^\circ$ K zu rechnen.

c) Der Einfluß des Druckfehlers

Temperaturänderungen im Versuchslaboratorium verursachen Druckänderungen im Autoklaven, die in der Größenordnung von $\pm$ 5 kp/cm^2 liegen. Gemäß der Beziehung $d(\ln k')/dP = -\Delta \bar{V}^+/RT$, welche die Druckabhängigkeit der RG-Konstanten k' beschreibt, bewirkt eine Druckänderung ΔP eine relative Änderung in k', die wie folgt formuliert werden kann:

$$\Delta k'/k' = \pm (\Delta \bar{V}^+/RT)\Delta P,$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante in kp cm/mol grad und $\Delta \bar{V}^+$ das Aktivierungsvolumen in ml/mol ist.

Da das Aktivierungsvolumen $\Delta \bar{V}^+$ der untersuchten Reaktion je nach Wahl des Lösungsmittels bei $T = 3o3{,}2^\circ$ K Werte zwischen -2o und -3o ml/mol annimmt, dürfte die durch Druckfehler bewirkte Unsicherheit in k' für $\Delta \bar{V}^+ = -$ 25 ml/mol, $T = 3o3{,}2^\circ$ K und $\Delta P = \pm$ 5 kp/cm^2

$$\Delta k'/k' = \pm o{,}5\ 1o^{-2}$$

betragen.

d) Der Gesamtfehler der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'

Der relative Gesamtfehler der k'-Werte, die für bestimmte Temperaturen und Drucke angegeben werden, setzt sich zusammen aus den Fehlereinflüssen der Konzentrations- und Zeitbestimmung, der Temperaturmessung und der Druckmessung: Nach unseren Schätzungen dürfte er

$$\Delta k'/k' = \pm\, 1o^{-2}\sqrt{1,5^2 + o,7^2 + o,5^2}$$
$$= \pm\, 1,7\ 1o^{-2}$$

betragen.

3. Der Fehler in den Angaben für die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie

Der zufällige Fehler E, der bei der Bestimmung der ARRHENIUSschen Aktivierungsenergie E nach Gleichung

$$E = R\ (\ln k_2 - \ln k_1)T_2T_1/(T_2-T_1)$$

entsteht, läßt sich auf den relativen Gesamtfehler in k zurückführen. Es ist:

$$E \pm \Delta E = R\ T_2T_1(\ln k_2/k_1 + \ln(1 \pm \Delta k/k) - \ln(1 \pm \Delta k/k))/(T_2-T_1);$$

da $\Delta k/k$ eine kleine Zahl ist, ist die Näherung

$$\ln(1 \pm \Delta k/k) = \pm \ln(1 + |\Delta k/k|)$$

erlaubt, und somit ergibt sich für ΔE:

$$\Delta E = \pm\, 2,3o\sqrt{2}\,RT_2T_1\log(1 + |\Delta k/k|)/(T_2-T_1).$$

Wir setzen ein: $T_1 = 3o3^{o}$ K, $T_2 = 313^{o}$ K und $\Delta k/k = \pm\, 1,7\ 1o^{-2}$ und erhalten:

$$\Delta E = \pm\, o,45 \text{ kcal/mol.}$$

Unsere Angaben für E_{3o}^{4o} sind demnach mit einem Fehler von $\pm$ o,45 kcal/mol und diejenigen für E_{3o}^{5o} mit einem Fehler von ca. $\pm$ o,23 kcal/mol behaftet.

4. Der Fehler in den Angaben für das Aktivierungsvolumen

Ähnlich verfahren wir bei der Abschätzung des zufälligen Fehlers in den Angaben für das Aktivierungsvolumen $\Delta\bar{V}^{+}$, das wir unter Verwendung der Gleichung

$$\Delta\bar{V}^{+} = -RT(\ln k_2' - \ln k_1')/(P_2 - P_1)$$

bestimmt haben. Wenn $\Delta k'/k'$ der relative Gesamtfehler von k_2' und von k_1' ist, erhalten wir den Gesamtfehler in $\Delta\bar{V}^{+}$, $\Delta\Delta\bar{V}^{+}$, nach folgender Beziehung:

$$\Delta\Delta\bar{V}^{+} = \pm\ 2^{1/2} RT\ 2{,}3o \log(1 + |\Delta k'/k'|)/(P_2 - P_1).$$

Wir setzen ein: $T = 3o3^{\circ}$ K, $(P_2 - P_1) = 5oo$ kp/cm^2,
$\Delta k'/k' = \pm\ 1{,}7\ 1o^{-2}$.

Wir erhalten schließlich: $\Delta\Delta\bar{V}^{+} = \pm\ 1{,}2$ ml/mol.
Die Angaben für das Aktivierungsvolumen $\Delta\bar{V}^{+}$ sind demnach unsicher in einem Bereich von $\pm$ 1,2 ml/mol.

5. Der Fehler in den Angaben für die freie Aktivierungsenthalpie

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta\bar{G}^{+}$, die wir unter Verwendung der Bestimmungsgleichung

$$\Delta\bar{G}^{+} = RT\ (\ln k_B T/h + \ln V_{2o,1} + \ln 6o - \ln k')$$

berechnet haben, ist unsicher in einem Bereich, der abhängig ist vom relativen Gesamtfehler $\Delta k'/k'$:

$$\Delta\Delta\bar{G}^{+} = \pm\ 2{,}3o\ RT \log(1 + |\Delta k'/k'|).$$

Für $T = 3o3^{\circ}$ K und $\Delta k'/k' = \pm\ 1{,}7\ 1o^{-2}$ erhalten wir:

$$\Delta\Delta\bar{G}^{+} = \pm\ 1o \text{ cal/mol}.$$

Der zufällige Fehler in unseren Angaben für die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta\bar{G}^{+}$ beträgt demnach $\pm$ 1o cal/mol.

6. Der Fehler in den Angaben für die Aktivierungsentropie

Als Maß für die Aktivierungsentropie $\Delta \bar{S}^{+}$ haben wir den Differenzenquotienten $(\Delta \bar{G}_{T}^{+} - \Delta \bar{G}_{T + \Delta T}^{+})/\Delta T$ angesehen. Der individuelle Fehler in unseren Angaben $\Delta \bar{S}_{3o}^{+4o}$, $\Delta \bar{S}_{4o}^{+5o}$ und $\Delta \bar{S}_{3o}^{+5o}$ wird hauptsächlich bestimmt durch die Unsicherheit der Differenz $(\Delta \bar{G}_{T}^{+} - \Delta \bar{G}_{T + \Delta T}^{+})$, die $\pm$ 14 cal/mol betragen dürfte. Die von uns angegebenen Werte von $\Delta \bar{S}_{3o}^{+4o}$ und $\Delta \bar{S}_{4o}^{+5o}$ sind dann in einem Bereich von $\pm$ 1,4 cal $mol^{-1} grad^{-1}$ und diejenigen von $\Delta \bar{S}_{3o}^{+5o}$ um $\pm$ o,7 cal $mol^{-1} grad^{-1}$ unsicher.

7. Der Fehler in den Angaben für die Dichte

Die scheinbare Masse M_F' von Flüssigkeitsmengen, die bei 3o,o° C das Pyknometer ausfüllen, werden gemessen und zur Berechnung der Dichten d_F der Flüssigkeiten herangezogen. Dabei werden die Beziehungen benutzt:

(I) $d_F = M_F/v_F$ und (II) $M_F = M_F' + M_F' d_L (1/d_F - 1/d_G)$;

M_F bezeichnet die wahre Masse, v_F das Volumen der Flüssigkeitsmenge; d_L und d_G sind die Dichten der Luft und der Gewichtssteine.

Meßfehler $\Delta M_F'$, die bei der Messung von M_F' nicht zu vermeiden gewesen sind, und Abweichungen Δd_L von d_L = 1,2 $1o^{-3}$ g/ml, dem der Luftdichte zugeschriebenem Wert, bewirken einen Fehler in M_F, der sich durch folgende Gleichung angeben läßt:

$$\Delta M_F/M_F = \pm\sqrt{(\Delta M_F'/M_F')^2 + (1 - M_F'/M_F)^2 (\Delta d_L/d_L)^2}.$$

Die Größenordnung dieses Fehlers dürfte richtig getroffen werden, wenn folgende Werte eingesetzt werden:

$\Delta M_F'/M_F' = \pm$ 2,5 $1o^{-5}$, $(1 - M_F'/M_F) = 1o^{-3}$, $\Delta d_L/d_L = \pm$ 5 $1o^{-2}$.

Demnach ist:

$$\Delta M_F/M_F = \pm 6\ 1o^{-5}.$$

Eine fehlerhafte Einstellung der Badtemperatur bewirkt einen relativen Volumenfehler von:

$$\Delta v_F/v_F = 1o^{-3} \Delta T;$$

der Faktor $1o^{-3}$ gilt in guter Näherung für alle verwendeten Flüssigkeiten und entspricht einer relativen Volumenänderung von $1o^{-3}/1°$ C bei Normaldruck. Da der Temperaturfehler $\Delta T = \pm\ o{,}o5°$ C betragen dürfte, muß mit einem relativen Volumenfehler von

$$\Delta v_F/v_F = \pm\ 5\ 1o^{-5}$$

gerechnet werden.

Die beiden Fehler $\Delta M_F/M_F$ und $\Delta v_F/v_F$ bewirken eine Unsicherheit in den Angaben für d_F, die insgesamt

$$\Delta d_F/d_F = \pm\ 8\ 1o^{-5}$$

betragen dürfte.

8. Der Fehler in den Angaben für das partielle Molvolumen

Die reziproke Dichte $1/d_F$ sehr vieler binärer Systeme, die wir untersucht haben, ist in einem engen Konzentrationsbereich dem auf das Lösungsmittel bezogenen Massenbruch w_2 proportional; die Funktionswerte von $1/d_F$ und w_2 verschiedener Lösungen dieser binären Systeme genügen der Geradengleichung

$$1/d_F = a\ w_2 + \bar{v}_1.$$

Der Ordinatenabschnitt $\bar{v}_1$, der das partielle spezifische Volumen des Gelösten in Lösung darstellt, ist bestimmt durch die Funktionswerte zweier Punkte, die auf der Geraden liegen.

Wenn wir zur Vereinfachung der Schreibweise einführen:

$$1/d_F = y,\ w_2 = x,\ \bar{v}_1 = n,$$

dann erhalten wir die Bestimmungsgleichung:

$$n = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{x_2 - x_1}.$$

Die Sicherheit von n hängt ab von den Fehlern Δy_1 und Δy_2, mit denen die Werte y_1 und y_2 behaftet sind; der Einfluß der Fehler in x_1 und x_2 kann dagegen vernachlässigt werden. Es ist:

$$\Delta n = \pm\ (x_2 - x_1)^{-1}\sqrt{(x_2 \Delta y_1)^2 + (x_1\ \Delta y_2)^2}$$

Wir setzen ein für ω-Bromacetophenon:

$$x_2 - x_1 = 3\ 1o^{-2},\ x_2 = 1,\ \Delta y_1 = \Delta y_2 = 8\ 1o^{-5}$$

und erhalten:

$$\Delta n = \pm\ 3{,}7\ 1o^{-3}.$$

Der Gesamtfehler in $\bar{V}_1$, dem partiellen Molvolumen des Gelösten in Losung, ist $\Delta\bar{V}_1 = M_1\Delta\bar{v}_1$, wobei M die Molmasse des Gelösten bezeichnet.

Dementsprechend beträgt die Unsicherheit in $\bar{V}_B$, dem partiellen Molvolumen von ω-Bromacetophenon, $\pm$ o,7 ml/mol.

Da die Differenzen $x_2 - x_1$ von α-Picolin und ω-Bromacetophenon zueinander im gleichen Verhaltnis stehen wie die entsprechenden Molmassen, beträgt die Unsicherheit in $\bar{V}_A$, dem partiellen Molvolumen von α-Picolin, ebenfalls $\pm$ o,7 ml/mol.

9. Der Fehler in den Angaben für die Dielektrizitätskonstante

Da wir Meßapparatur, Meßtechnik und Auswertung der Meßergebnisse von NEUMANN übernommen haben, dürfen wir annehmen, daß die Unsicherheit unserer Ergebnisse für die DK ebenso groß ist wie die der NEUMANNschen Ergebnisse. In einer ausfuhrlichen Fehlerdiskussion hat der bereits mehrfach zitierte Autor geschätzt, daß der relative Fehler $\Delta D/D$ bei Messungen unter Normaldruck $\pm\ 1o^{-3}$, unter höheren Drucken $\pm\ 2\ 1o^{-3}$ betragen dürfte.

1o. Der Fehler in den Angaben für den Differentialquotienten $(dD/dP)_T$

Bei dem graphischen Auswertungsverfahren, das zur Bestimmung von $(dD/dP)_T$ angewendet worden ist, hat sich gezeigt, daß die beiden Ergebnisse, die aus zwei Meßreihen für ein gegebenes Lösungsmittel erhalten werden, kaum mehr als um 2 % differieren. Wir nehmen daher an, daß unsere Angaben für $(dD/dP)_T$ - sie stellen jeweils das Mittel von zwei Einzelwerten dar - mit einer relativen Unsicherheit von $\pm\ 1o^{-2}$ behaftet sind.

E R G E B N I S S E

1. Reaktionskinetische Messungen

Als Ergebnisse unserer reaktionskinetischen Messungen haben wir in nachfolgenden Tabellen Werte für die Geschwindigkeitskonstante, die scheinbare Aktivierungsenergie, das Aktivierungsvolumen, die freie Aktivierungsenthalpie und für die Aktivierungsentropie der in Lösung sich vollziehenden Umsetzung von ω-Bromacetophenon mit α-Picolin zu Phenacyl - α-picoliniumbromid zusammengestellt.

In Tabelle (1) sind Werte für die korrigierte Geschwindigkeitskonstante k in l/mol min aufgeführt. Sie beziehen sich auf einen Reaktionsdruck von 1 kp/cm^2. Die Unsicherheit der Angaben k_T liegt in der Größenordnung von $\pm$ 2 %.

Tabelle (1)

Lösungsmittel	k_{30}	k_{40}	k_{50}
Toluol	5,76 10^{-4}	1,18 10^{-3}	2,22 10^{-3}
Chlorbenzol	2,38 10^{-3}	4,77 10^{-3}	8,55 10^{-3}
Brombenzol	2,75 10^{-3}	5,61 10^{-3}	1,00 10^{-2}
Cyclohexanon	6,19 10^{-3}	1,27 10^{-2}	2,33 10^{-2}
Aceton	6,39 10^{-3}	1,28 10^{-2}	2,34 10^{-2}
Propionitril	1,01 10^{-2}	2,05 10^{-2}	3,83 10^{-2}
Benzonitril	1,21 10^{-2}	2,34 10^{-2}	4,28 10^{-2}
Nitrobenzol	1,40 10^{-2}	2,73 10^{-2}	5,15 10^{-2}

Die tabellarische Darstellung veranschaulicht den Einfluß der Temperatur T (in $^\circ$ C) und des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle (2) enthält Werte der unkorrigierten RG-Konstante k' in l/mol min. Sie beziehen sich auf eine Reaktionstemperatur von 30° C. Die Unsicherheit der Angaben k'_p beträgt ca. $\pm$ 2 %.

Tabelle (2)

Lösungsmittel	k'_{1}	k'_{1oo}	k'_{2oo}	k'_{3oo}	k'_{5oo}
Toluol	5,7o 1o^{-4}	6,3o 1o^{-4}	7,22 1o^{-4}	7,93 1o^{-4}	1,o5 1o^{-3}
Methylenchlorid	4,98 1o^{-3}	5,66 1o^{-3}	6,32 1o^{-3}	7,o5 1o^{-3}	8,52 1o^{-3}
Chlorbenzol	2,36 1o^{-3}	2,56 1o^{-3}	2,92 1o^{-3}	3,28 1o^{-3}	3,99 1o^{-3}
Brombenzol	2,73 1o^{-3}	3,o3 1o^{-3}	3,35 1o^{-3}	3,71 1o^{-3}	4,51 1o^{-3}
Nitrobenzol	1,39 1o^{-2}	1,5o 1o^{-2}	1,62 1o^{-2}	1,77 1o^{-2}	2,o8 1o^{-2}
Aceton	6,3o 1o^{-3}	7,o8 1o^{-3}	8,1o 1o^{-3}	8,95 1o^{-3}	1,12 1o^{-2}
Cyclohexanon	6,13 1o^{-3}	6,83 1o^{-3}	7,58 1o^{-3}	8,2o 1o^{-3}	1,o2 1o^{-2}
Propionitril	9,95 1o^{-3}	1,11 1o^{-2}	1,24 1o^{-2}	1,36 1o^{-2}	1,66 1o^{-2}
Benzonitril	1,2o 1o^{-2}	1,33 1o^{-2}	1,46 1o^{-2}	1,6o 1o^{-2}	1,92 1o^{-2}

Die tabellarische Darstellung der Ergebnisse läßt sowohl den Einfluß des Reaktionsdruckes P (in kp/cm^2) [illegible] auch den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Reaktion deutlich erkennen.

Tabelle (3) enthält die Resultate für die scheinbare Aktivierungsenergie E in kcal/mol. Die für E_{3o}^{4o} und E_{4o}^{5o} angegebenen Werte gelten in den Temperaturbereichen von 3o bis 4o° C bzw. von 4o bis 5o° C; sie stellen lediglich Näherungswerte dar, weil bei ihrer Bestimmung die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie in den genannten Intervallen vernachlässigt worden ist. Der zufällige Fehler, der den Angaben anhaftet, beträgt schätzungsweise ± o,45 kcal/mol.

Tabelle (3)

Lösungsmittel	E_{3o}^{4o}	E_{4o}^{5o}
Toluol	13,27	12,39
Chlorbenzol	12,85	11,44
Brombenzol	13,18	11,33
Aceton	12,84	11,83
Cyclohexanon	13,28	11,9o
Propionitril	13,o9	12,25
Benzonitril	12,19	11,84
Nitrobenzol	12,35	12,44

Ein Vergleich der beiden Werte einer jeden Zeile läßt erkennen, daß die scheinbare Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur abnimmt. Die Werte von E_{3o}^{4o} sind um durchschnittlich o,8 kcal/mol größer als die Werte von E_{4o}^{5o}.

In Tabelle (4) haben wir die Ergebnisse für das Aktivierungsvolumen $\Delta \bar{V}^{+}$ (in ml/mol) zusammengestellt. Die Angaben beziehen sich auf Normaldruck und eine Reaktionstemperatur von 3o° C; ihre Unsicherheit dürfte ± 1,2 ml/mol betragen.

Tabelle (4)

Lösungsmittel	$\Delta \bar{V}^{+}$	Lösungsmittel	$\Delta \bar{V}^{+}$
Toluol	-3o,2	Aceton	-3o,2
Methylenchlorid	-27,8	Cyclohexanon	-26,2
Chlorbenzol	-26,7	Propionitril	-26,o
Brombenzol	-26,3	Benzonitril	-24,3
Nitrobenzol	-21,1		

Die Darstellung der Ergebnisse läßt einen beträchtlichen Einfluß des Lösungsmittels auf das Aktivierungsvolumen der Reaktion erkennen.

In Tabelle (5) sind die Ergebnisse für die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta \bar{G}^{+}$ (in kcal/mol) aufgeführt. Die Angaben $\Delta \bar{G}_{T}^{+}$ gelten für Normaldruck und T° C. Sie sind mit einem zufälligen Fehler von ± o,o1o kcal/mol behaftet.

Tabelle (5)

Lösungsmittel	$\Delta \bar{G}_{3o}^{+}$	$\Delta \bar{G}_{4o}^{+}$	$\Delta \bar{G}_{5o}^{+}$
Toluol	23,365	23,719	24,o94
Methylenchlorid	21,756	-	-
Chlorbenzol	22,484	22,82o	23,2oo
Brombenzol	22,415	22,739	23,116
Aceton	21,696	22,o11	22,353
Cyclohexanon	21,92o	22,22o	22,569
Propionitril	21,396	21,687	22,oo8
Benzonitril	21,5o9	21,834	22,169
Nitrobenzol	21,423	21,738	22,o48

In Tabelle (6) haben wir die Resultate für die Aktivierungsentropie ΔS^{+} (in cal/grad mol) zusammengestellt. Die Angaben $\Delta S^{+T'}_{T}$ gelten bei Normaldruck im Temperaturbereich von T bis T' (in °C); sie stellen lediglich Näherungswerte dar, weil bei ihrer Bestimmung die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsentropie in den genannten Intervallen T bis T' vernachlässigt worden ist. Die Werte der ersten Spalte dürften mit einem zufälligen Fehler von $\pm$ o,7 cal $mol^{-1}grad^{-1}$ behaftet sein, alle übrigen Werte mit einem doppelt so großen Fehler.

Tabelle (6)

Lösungsmittel	$-\Delta S^{+5o}_{3o}$	$-\Delta S^{+4o}_{3o}$	$-\Delta S^{+5o}_{4o}$
Toluol	36,5	35,4	37,5
Chlorbenzol	35,8	33,6	38,o
Brombenzol	35,1	32,4	37,7
Aceton	32,9	31,5	34,2
Cyclohexanon	32,5	3o,o	34,9
Propionitril	3o,6	29,1	32,1
Benzonitril	33,o	32,5	33,5
Nitrobenzol	31,3	31,5	31,o

Die Ergebnisse lassen sowohl den Einfluß des Lösungsmittels als auch den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Aktivierungsentropie erkennen. Die Aktivierungsentropie ist negativ und nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die Differenzen $\Delta S^{+5o}_{4o} - \Delta S^{+4o}_{3o}$ einer jeden Zeile betragen im Mittel -2,85 $\pm$ 1,98 cal $mol^{-1}grad^{-1}$. Die mittlere Abweichung $\pm$1,98 cal $mol^{-1}grad^{-1}$ der einzelnen Differenzen vom Mittelwert liegt in der Größenordnung des zufälligen mittleren Fehlers, mit dem die Differenz $\Delta S^{+5o}_{4o} - \Delta S^{+4o}_{3o}$ behaftet ist ($\pm$2,o cal/grad mol).

2. Dichtebestimmungen

Als Ergebnisse unserer Dichtebestimmungen führen wir in nachfolgender Tabelle (7) scheinbare und partielle Molvolumina der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Reaktionsstoffe α-Picolin und ω-Bromacetophenon an. Die Indizes A und B, mit denen die Symbole ϕ und $\bar{V}$ für das scheinbare bzw. partielle Molvolumen versehen sind, beziehen sich auf den ersten bzw. zweiten Stoff. Alle Angaben gelten für Normaldruck und 3o° C. Die Fehler in $\bar{V}_A$ und $\bar{V}_B$ betragen nach unserer Schätzung ± o,7 ml/mol. Die Unsicherheit $\Delta\phi$ in ϕ_A und ϕ_B ist indirekt proportional der Konzentration c der gelösten Substanz; für c = o,1 mol/l ist $\Delta\phi$ = ± 1,1 ml/mol. Die Ergebnisse für die Dichte der untersuchten Lösungen und Lösungsmittel haben wir in den Anhang aufgenommen.

Tabelle (7)

Lösungsmittel	c_A, c_B	ϕ_A	ϕ_B	$\bar{V}_A$	$\bar{V}_B$
Toluol	o,07915	1o1,o	131,3	99,5	13o,8
	o,39572	99,4	13o,o	99,5	13o,8
Chlorbenzol	o,099o1	99,6	132,9	99,6	132,9
	o,198o2	99,7	132,1	99,6	132,9
Brombenzol	o,09911	99,8	143,8	1oo,o	132,9
	o,19822	1oo,3	132,4	1oo,o	
Aceton	o,09854	97,3	118,9	97,1	117,8
	o,197o8	96,1	117,7	97,1	117,8
Cyclohexanon	o,099o5	1o2,6	124,9	1o2,8	123,5
	o,1981o	1o2,9	12o,1	1o2,8	
Propionitril	o,04934	96,9	127,1	97,2	127,6
	o,09868	97,1	127,8	97,2	127,6
Benzonitril	o,04956	97,6	13o,1	98,5	13o,8
	o,09912	98,6	131,o	98,5	13o,8
Nitrobenzol	o,o1984	1oo,5	136,9	99,8	134,4
	o,09919	98,1	133,2	99,8	134,4
Methylenchlorid	o,197o4	1o2,o	131,3	-	-

Die tabellarische Darstellung läßt sehr deutlich einen Einfluß des Lösungsmittels auf die scheinbaren und partiellen Molvolumina der gelösten Reaktionspartner erkennen.

Bemerkenswert erscheint, daß die partiellen Molvolumina $\bar{V}_A$ und $\bar{V}_B$ in den untersuchten Konzentrationsbereichen - abgesehen von zwei Ausnahmen - konzentrationsunabhangig sind. Da dies eine Eigenschaft "ideal verdünnter Lösungen" ist (23), kann auch die teilweise ausgezeichnete Übereinstimmung von partiellem und scheinbarem Molvolumen - die in solchen Lösungen identisch sind (24) - verstanden werden. Die sich aus der Identität der genannten Volumengrößen in ideal verdünnten Lösungen ergebende Forderung, daß auch die scheinbaren Molvolumina des Gelösten konzentrationsunabhängig sind, ist tatsächlich erfüllt, denn selbst die starken Änderungen in ϕ_A und ϕ_B, mit der Konzentration c_A bzw. c_B, die bei Nitrobenzollösungen festzustellen sind, können auf die relative Unsicherheit der Dichtewerte von $\pm$ 8 10^{-5} zurückgeführt werden.

Zwei Ausnahmen bilden dagegen die Lösungen von ω-Bromacetophenon in Brombenzol und in Cyclohexanon; in diesen Fällen liegt eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Molvolumens $\bar{V}_B$ vor, die durch Meßfehler allein nicht zu erklären ist. Die geschätzte Unsicherheit in den Angaben für $\bar{V}_B$ beträgt bei Cyclohexanon $\pm$ 3 ml/mol und bei Brombenzol $\pm$ 2 ml/mol.

3. Messungen der statischen Dielektrizitätskonstante

Als Ergebnisse unserer DK-Messungen, die wir an sechs Lösungsmitteln ausgeführt haben, stellen wir in nachfolgender Tabelle (8) die Resultate für die Dielektrizitätskonstante D, für die Druckabhangigkeit der DK, dD/dP (in cm^2/dyn) und für $f = (D-1)/(2D+1)$ und $p = 3/(2D+1)^2 dD/dP$ (in cm^2/dyn) dar.
Die Angaben beziehen sich auf Normaldruck und 3o° C.
Die relativen Fehler der Angaben betragen in D $\pm$ $1o^{-3}$, in dD/dP $\pm$ $1o^{-2}$, in (D-1)/(2D+1) ± 2 $1o^{-3}$ und in $3/(2D+1)^2 dD/dP$ $\pm 1o^{-2}$.

Tabelle (8)

Lösungsmittel	D	$1o^4$dD/dP	f	p $1o^{12}$
Toluol	2,362	1,65	o,2379	15,41
Brombenzol	5,289	3,51	o,37o4	8,o1
Methylenchlorid	8,645	12,3	o,418o	11,25
Cyclohexanon	15,43	12,3	o,4529	3,71
Benzonitril	24,91	15,7	o,47o5	1,86
Propionitril	27,91	29,5	o,4736	2,8o

D I S K U S S I O N

1. Überprüfung der elektrostatischen Theorie von KIRKWOOD

Im folgenden Abschnitt soll geprüft werden, in welchem Maße gewisse Aussagen der KIRKWOODschen Beziehung

$$\bar{G} = \bar{G}_o - N \frac{\mu^2}{r^3} \frac{D - 1}{2D + 1} \qquad (1)$$

mit unseren Ergebnissen übereinstimmen. Um Abweichungen von dieser Gleichung verläßlich deuten zu können, müssen folgende Eigenschaften des Modells, welches ihr zugrunde liegt, beachtet werden:

1. Ein kugelförmiges Gebilde birgt in seinem Zentrum einen mathematischen Dipol.
2. Das Dipolgebilde ist eingebettet in ein Kontinuum, dessen Dielektrizitätskonstante variabel ist.
3. Zwischen Dipolgebilde und dem Kontinuum herrschen lediglich elektrostatische Wechselwirkungskräfte.
4. Benachbarte Dipolgebilde treten nicht in Wechselwirkung.

Wie bereits erwähnt worden ist, stehen in Gleichung (1) r für den Radius, μ für das Dipolmoment und D für die DK.

a) Partielle Molvolumina und Aktivierungsvolumen.

Zunächst greifen wir diejenige Aussage auf, die bereits von KELM (8) und BRAUER (9) mit bemerkenswertem Erfolg zur Interpretation ihrer Ergebnisse bezüglich des Lösungsmitteleinflusses auf das partielle Molvolumen kritischer Komplexe von MENSCHUTKIN-Reaktionen herangezogen worden ist. Es handelt sich um die Beziehung

$$\bar{V} = \bar{V}_o - N \frac{\mu^2}{r^3} \frac{3}{(2D + 1)^2} \frac{dD}{dP} , \qquad (8)$$

die erhalten wird, wenn Gleichung (1) nach dem Druck differenziert wird (bei konstanter Temperatur und konstanter Mischungszusammensetzung).

Sie bringt zum Ausdruck, in welcher Weise sich das partielle Molvolumen eines Dipolgebildes mit der Eigenschaft $p = 3/(2D + 1)^2 \, dD/dP$ des ihn umgebenden Kontinuums ändert: wenn p = o ist - dies ist der Fall, wenn D = 1 und dD/dP = o ist - gilt $\bar{V} = \bar{V}_o$.

Wenn die Eigenschaft p eines realen Lösungsmittels bezüglich des partiellen Molvolumens eines in ihm gelösten Dipolgebildes die einflußreichste Lösungsmitteleigenschaft darstellt, sollte Gleichung (8) geeignet sein, unsere experimentellen Ergebnisse, die wir für das partielle Molvolumen des kritischen Komplexes der untersuchten Reaktion in ideal verdünnter Lösung erhalten haben, zumindest qualitativ zu beschreiben.

Wenn Radius und Dipolmoment des Dipolgebildes weitgehend lösungsmittelunabhängig sind, sollte eine graphische Darstellung von $\bar{V}$ in Abhängigkeit von p eine Gerade ergeben, die den Anstieg $- N \mu^2/r^3$ und den Ordinatenabschnitt $\bar{V}_o$ besitzt.

In Zeichnung (1) haben wir die Ergebnisse für das partielle Molvolumen des kritischen Komplexes in Lösung $\bar{V}_X$ über den entsprechenden p-Werten der zugehörigen Lösungsmittel aufgetragen. Zur Bestimmung der $\bar{V}_X$-Werte haben wir Gleichung

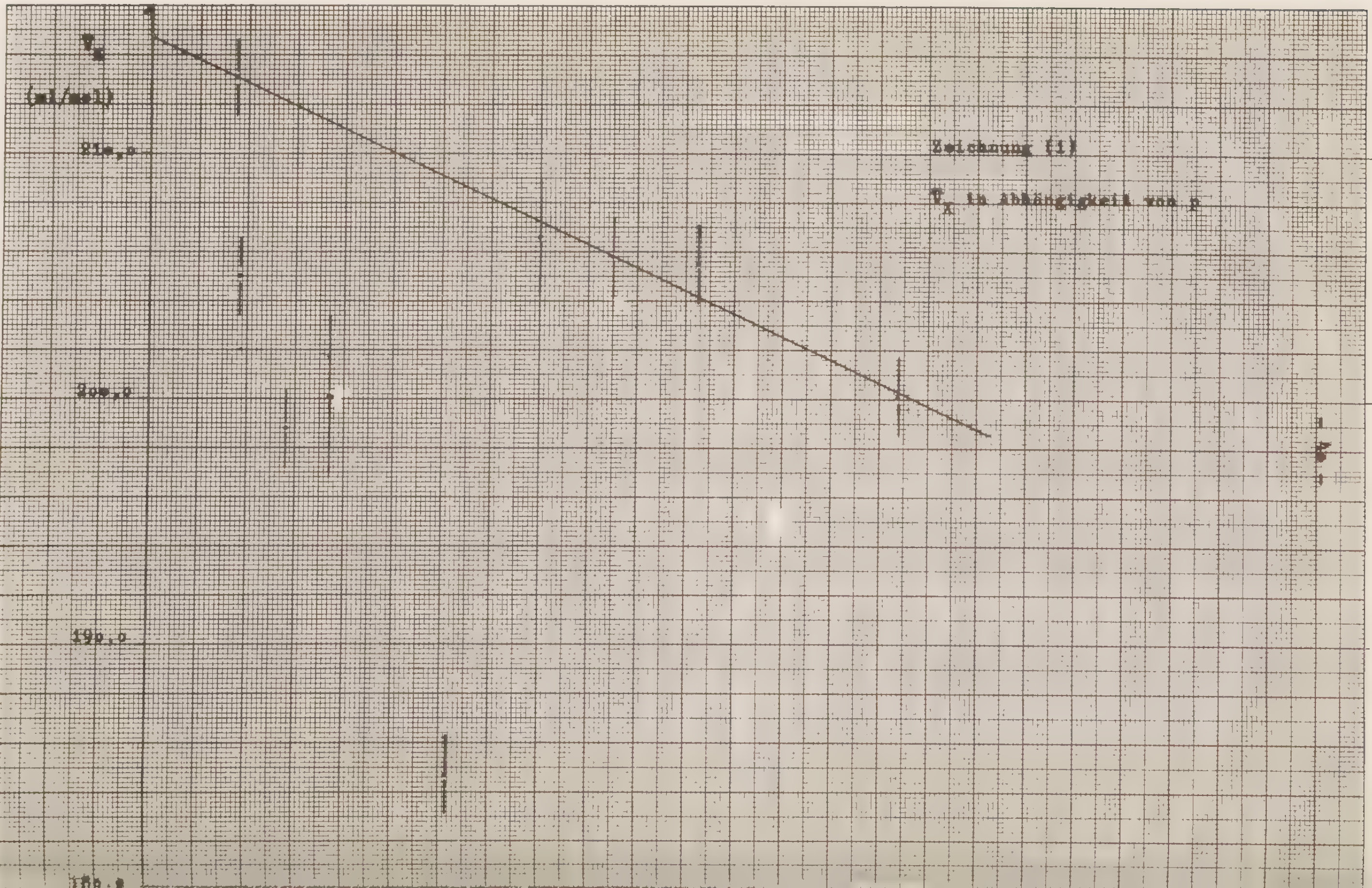
(6) $$\Delta\bar{V}^+ = \bar{V}_X - \bar{V}_A - \bar{V}_B$$

und die Ergebnisse für $\bar{V}_A$, $\bar{V}_B$ und $\Delta\bar{V}^+$ verwendet. Die p-Werte für Aceton, Chlorbenzol und Nitrobenzol haben wir nach Messungen von NEUMANN (15) berechnet (Tabelle 1).

Tabelle (1)

Lösungsmittel	$\bar{V}_X$	p 10^{12}	Lösungsmittel	$\bar{V}_X$	p 10^{12}
Toluol	2oo,1	15,41	Cyclohexanon	2oo,1	3,71
Methylenchlorid	2o5,5	11,25	Propionitril	198,8	2,8o
Chlorbenzol	2o5,8	9,48	Benzonitril	2o5,o	1,86
Brombenzol	2o6,6	8,o1	Nitrobenzol	213,1	1,76
Aceton	184,7	6,15			

Anmerkung: $\bar{V}_X$ ist in ml/mol, p in ml/erg angegeben;
die Unsicherheit in $\bar{V}_X$ beträgt ± 1,6 ml/mol.


V_x
(ml/mol)
210,0
200,0
190,0
180,0
Zeichnung (1)
V_x in Abhängigkeit von p

Die Zeichnung läßt erkennen, daß es keine Gerade gibt, die durch alle Punkte der Darstellung - unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen von $\bar{V}_X$ - belegt wird.

In Übereinstimmung mit den entsprechenden Darstellungen von KELM und BRAUER haben wir durch die beiden Punkte, die den Lösungsmitteln Nitrobenzol und Chlorbenzol zugeordnet sind, eine Gerade gelegt. Ähnlich wie bei BRAUER liegt der Punkt, der $\bar{V}_X$ in Aceton angibt, weit außerhalb der Fehlergrenzen abseits der Geraden.

BRAUERs Vermutung, daß nicht nur elektrostatische Wechselwirkungskräfte, sondern auch die Molekülgröße des Lösungsmittels einen Einfluß auf das partielle Molvolumen des Gelösten in Lösung ausüben, wäre bestätigt, wenn die Punkte, denen die Lösungsmittel Toluol, Brombenzol, Cyclohexanon und Benzonitril zugeordnet sind, auf der gezogenen Geraden liegen würden, und die übrigen Punkte abseits der Geraden angetroffen werden würden.

Die Darstellung läßt jedoch wesentliche Abweichungen von der geforderten Anordnung der Punkte erkennen. Die Gerade wird nämlich durch diejenigen Punkte belegt, die für Toluol, Brombenzol und - Methylenchlorid stehen, während Benzonitril, Propionitril und Cyclohexanon neben Aceton zu den Ausnahmen zählen.

Bevor irgendwelche Folgerungen aus der beschriebenen Anordnung gezogen werden, ist zu prüfen, ob die gezogene Gerade, die durch insgesamt fünf Punkte belegt ist, als Darstellung der Funktion (8) angesehen werden darf.

Da sowohl Dipolmoment als auch Radius positive Größen sind, muß der Anstieg der Geraden negativ sein. Diese Bedingung ist erfüllt.

Das Dipolmoment, das annähernd aus dem Anstieg erschlossen werden kann, muß eine vernunftige Größenordnung besitzen. Auch diese Bedingung ist erfüllt, was im folgenden gezeigt werden soll.

Um das Resultat für μ_X mit den von BRAUER und KELM für verschiedene kritische Komplexe angegebenen Dipolmomenten vergleichen zu können, sollte r_X nach dem gleichen Verfahren abgeschätzt werden, das von den beiden Autoren verwendet worden ist.

KELM und BRAUER haben die Wirkungsvolumina der reagierenden Molekeln mit Hilfe von Kalottenmodellen berechnet und geschätzt, daß das Volumen des kritischen Komplexes wegen der teilweise vollzogenen Bindungsbildung um ungefähr 1o % geringer sei als die Summe der Molekülvolumina der Reaktionspartner. Den Radius r_X haben sie mit dem Radius einer Kugel vom Volumen des kritischen Komplexes identifiziert.

Um dieses Verfahren etwas zu vereinfachen, haben wir uns entschlossen, die Volumina massiver Kalottenmodelle (nach STUART von der Firma LEYBOLD), der Moleküle α-Picolin und ω-Bromacetophenon durch Messen deren Wasserverdrängungen zu bestimmen und die Resultate von Modelldimensionen auf Moleküldimensionen umzurechnen. Unter Vernachlässigung der Volumendifferenz zwischen dem Volumen des kritischen Komplexes und der Summe der Volumina der Molekeln α-Picolin und ω-Bromacetophenon haben wir für r_X den Wert $3{,}39 \cdot 1o^{-8}$ cm erhalten.

Aus dem Anstieg der Geraden, der $9{,}4o \cdot 1o^{11}$ erg/mol beträgt, resultiert dann ein Dipolmoment von 7,8 DEBYE. Dieser Wert stimmt bemerkenswert gut mit den von BRAUER und KELM angegebenen Dipolmomenten kritischer Komplexe von verschiedenen MENSCHUTKIN-Reaktionen überein: 7,7 und 7,9 und 8,1 und 7,9 DEBYE.

Nunmehr darf festgestellt werden, daß die in Zeichnung (1) gezogene Gerade tatsächlich die Funktionsgleichung (8) darstellt. Die Lage der Punkte, die den Lösungsmitteln Methylenchlorid, Benzonitril und Cyclohexanon zugeordnet sind, bringt eindeutig zum Ausdruck, daß die Molekülgröße des Lösungsmittels keinen Einfluß auf das partielle Molvolumen des Gelösten ausübt. Diese Aussage, die das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen darstellt, wird durch ergänzende Belege gefestigt.

Zeichnung (2) enthält die Auftragung des Aktivierungsvolumens $\Delta\bar{V}^{+}$ in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelparameter p; wenn Gleichung (8) nicht nur auf das Dipolgebilde des kritischen Komplexes X, sondern auch auf die Dipolmolekeln der Reaktionspartner A und B der untersuchten Reaktion anwendbar ist, sollte, gemäß $\Delta\bar{V}^{+} = \bar{V}_X - \bar{V}_A - \bar{V}_B$ eine Gerade existieren, die durch die Gleichung

$$(9) \quad \Delta\bar{V}^{+} = \Delta\bar{V}^{+}_{o} - N(\mu_X^2/r_X^3 - \mu_A^2/r_A^3 - \mu_B^2/r_B^3) \frac{3}{(2D + 1)^2} \frac{dD}{dP}$$

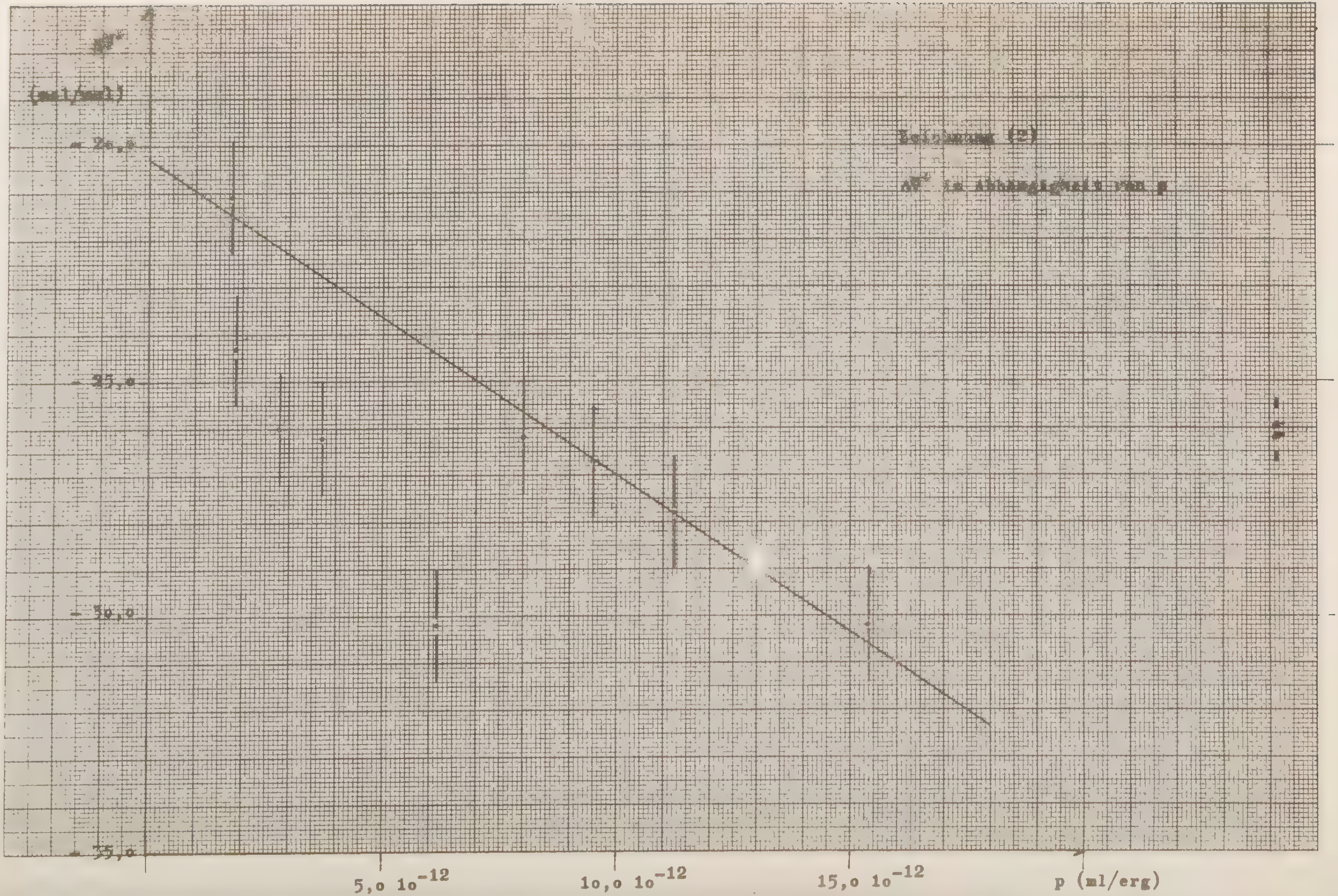
beschrieben wird.

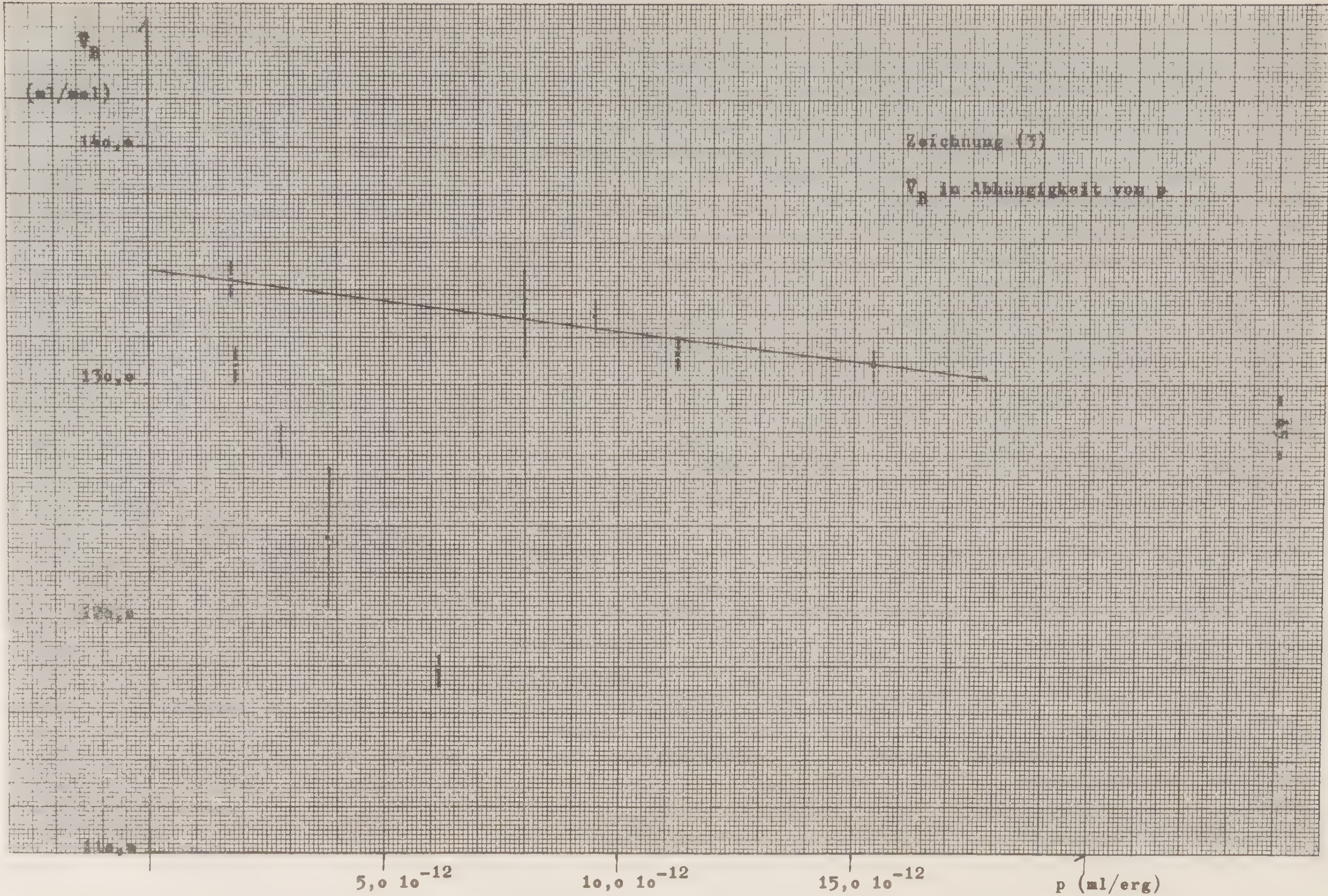
Die Darstellung läßt erkennen, daß es wiederum eine Gerade gibt, die durch diejenigen Punkte, die den Lösungsmitteln Nitrobenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Methylenchlorid und Toluol zugeordnet sind, belegt ist. Abseits der Geraden - außerhalb der Fehlergrenzen von $\Delta\bar{V}^{+}$ - liegen in Übereinstimmung mit Darstellung (1) die Punkte für Benzonitril, Propionitril, Cyclohexanon und Aceton.

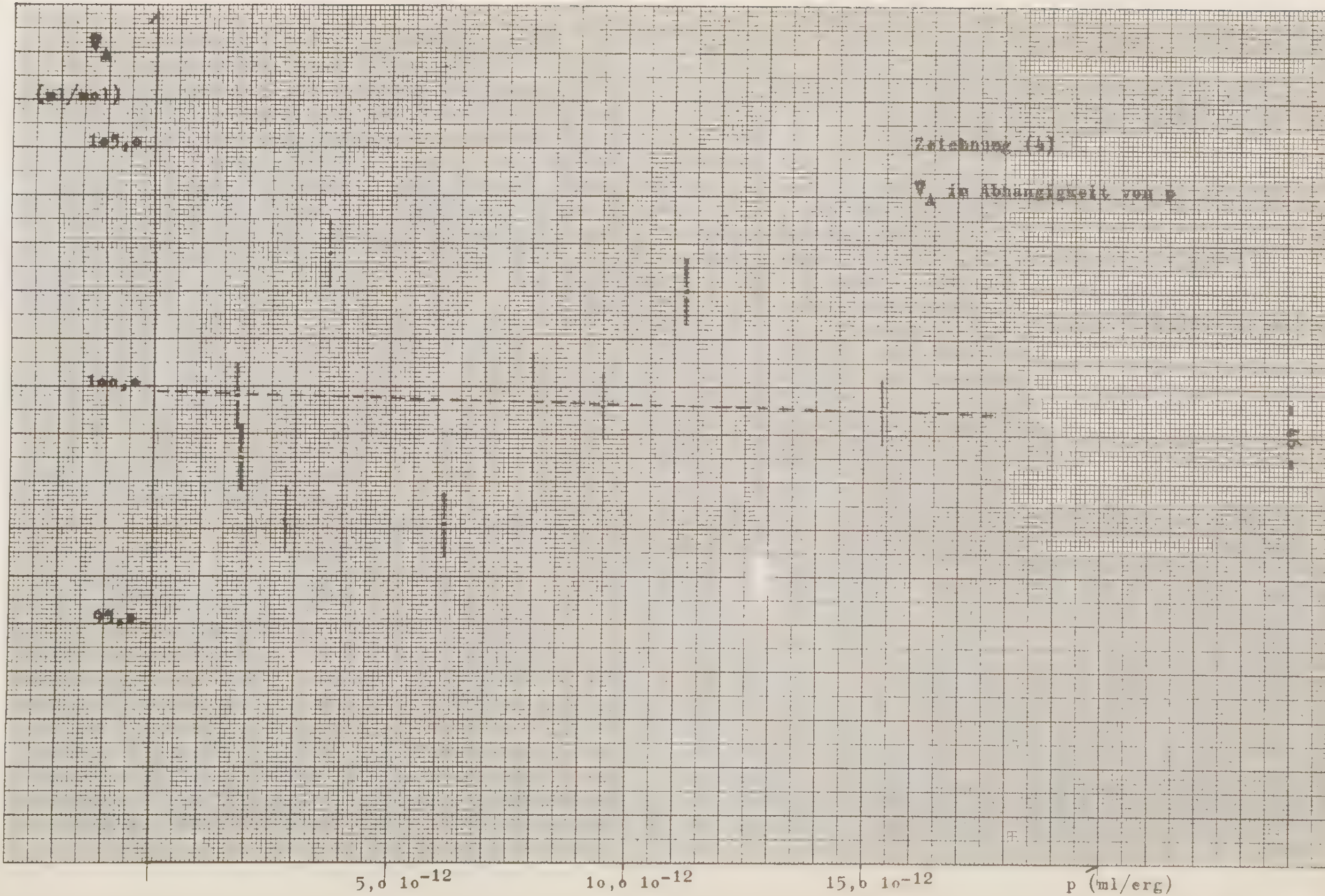
Zeichnung (3) enthält die Auftragung von $\bar{V}_B$, dem partiellen Molvolumen von ω-Bromacetophenon in Lösung, in Abhängigkeit vom Lösungsmittelparameter p.

Die Anordnung der Punkte der Darstellung gestattet auch hier, eine Gerade zu ziehen, die lediglich durch die den beiden Nitrilen und den beiden Ketonen zugehörigen Punkte nicht belegt ist.

Daß die Abschätzung von r_X, die wir oben beschrieben haben, vernünftig ist, das kann durch die Auswertung dieser Darstellung belegt werden. Das Volumen des Kalottenmodells von Bromacetophenon, das wir zur Bestimmung von r_X gemessen haben, entspricht in Moleküldimension dem einer Kugel vom Radius $r_B = 2{,}85 \cdot 10^{-8}$ cm. Aus dem Anstieg der Geraden, der vom Betrag $2{,}60 \cdot 10^{11}$ $cm^1 dyn^{+1} mol^{-1}$ ist, resultiert mit $r_B = 2{,}85 \cdot 10^{-8}$ cm ein Dipolmoment von $\mu_B = 3{,}16$ DEBYE. Dieses Ergebnis stimmt bestens überein mit dem von H.MOHLER (25) in Benzol gemessenen Dipolmoment von 3,11 DEBYE.


Zeichnung (2)
ΔV≠ in Abhängigkeit von p
ΔV≠
(ml/mol)
- 20,0
- 25,0
- 30,0
- 35,0
5,0 10^-12
10,0 10^-12
15,0 10^-12
p (ml/erg)


Zeichnung (3)
v_B in Abhängigkeit von p
v_B
(ml/mol)
140,0
130,0
120,0
110,0
5,o 1o^{-12}
1o,o 1o^{-12}
15,o 1o^{-12}
p (ml/erg)


Zeichnung (4)
V_A in Abhängigkeit von p
V_A
(ml/mol)
1o5,o
1oo,o
95,o
5,o 1o-12
1o,o 1o-12
15,o 1o-12
p (ml/erg)

In Zeichnung (4) haben wir die Ergebnisse für $\bar{V}_A$, das partielle Molvolumen von α-Picolin in Lösung, über den p-Werten der zugehörigen Lösungsmitteln aufgetragen. Die charakteristische Anordnung der Punkte, die in den Darstellungen (1), (2) und (3) zum Ausdruck kommt, ist im wesentlichen auch hier anzutreffen; allerdings sind die $\bar{V}_A$-Werte in Methylenchlorid und Cyclohexanon um 2 ml/mol bzw. 4-5 ml/mol größer, als man bei strenger Übereinstimmung erwarten würde. Diese Abweichnungen müssen mit dem vergleichsweise kleinen Dipolmoment von Picolin in Verbindung gebracht werden; offenbar üben elektrostatische Wechselwirkungskräfte nicht mehr den dominierenden Einfluß aus.

Das hohe Maß an Ordnung, das in den Darstellungen (1) bis (4) zum Ausdruck kommt, erlaubt folgende - nur auf die Lösungen der Lösungsmittel Nitrobenzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Methylenchlorid und Toluol bezogene - Feststellungen:

1. Für $\Delta\bar{V}^+$, das gemäß (6) $\Delta\bar{V}^+ = \bar{V}_X - \bar{V}_A - \bar{V}_B$ definiert ist, gilt die Bestimmungsgleichung (7a) $\Delta\bar{V}^+ = -RT(d \ln k_x/dP)_{T,x_j}$
2. Gleichung (8) ist richtig.
3. Dipolmoment und Radius von A, B und X sind weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel.
4. Die Dipolgebilde A, B und X können in hinreichender Näherung als kugelförmige Gebilde angesehen werden, die einen mathematischen Dipol im Zentrum besitzen.
5. Elektrokinetische Wechselwirkungskräfte haben keinen meßbaren Einfluß auf das partielle Molvolumen eines Dipolgebildes in Lösung.
6. Das partielle Molvolumen eines Dipolgebildes in ideal verdünnter Lösung ist weitgehend unabhängig von der Flüssigkeitsstruktur des Lösungsmittels.
7. Spezifische Wechselwirkungskräfte fehlen oder haben keinen meßbaren Einfluß auf das partielle Molvolumen des Gelösten in Lösung.

Die besonderen Lösungsmitteleigenschaften der verwendeten Ketone und Nitrile, die in den Darstellungen (1) bis (4) zu erkennen sind, müssen damit zu erklären sein, daß mindestens eine der soeben angeführten Bedingungen nicht erfüllt ist. Prinzipiell kommen hierfür nur die Bedingungen (3), (4), (6) und (7) in Betracht.

Bevor wir auf (3) und (4) näher eingehen, möchten wir bemerken, daß in jeder der genannten Darstellungen durch die Punkte, die den nitril- und ketonartigen Lösungsmitteln zugeordnet sind, die Lage einer weiteren Geraden angedeutet wird, die sich von der gezogenen durch einen absolut größeren Anstieg unterscheidet.

Diese Beobachtung führt leicht zu der Annahme, daß die Dipoleigenschaften des Gelösten sich sprunghaft ändern, wenn es aus einem Lösungsmittel der Toluol-Reihe (Toluol, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Brombenzol und Nitrobenzol) in ein Lösungsmittel der Aceton-Reihe (Aceton, Cyclohexanon, Propionitril, Benzonitril) überführt wird.

Zu (3):
In diesem Zusammenhang kann vermutet werden, daß bei dieser Überführung des gelösten Dipolgebildes sich das Dipolmoment vergrößert oder der Radius verkleinert; eventuell käme auch eine simultane Änderung dieser Dipoleigenschaften in Betracht.

Eine Verkleinerung des Radius kann grundsätzlich von vornherein nicht ausgeschlossen werden, da r nicht unbedingt mit dem Molekelradius identisch sein muß; r ist eigentlich der Radius einer Kugel, deren Zentrum mit dem Mittelpunkt des kugelförmig gedachten Dipolmoleküls zusammenfällt und in derem Innern eine bestimmte, lösungsmittelunabhängige DK herrscht, die sogenannte innere DK D_i ($D_i = 1$).

Daß es sich dabei um außerordentlich große Änderungen handeln müßte, kann am Beispiel ω-Bromacetophenon gezeigt werden. In diesem Falle müßte bei der Überführung des kugelförmig

gedachten Moleküls der Radius ($r = 2{,}85 \cdot 10^{-8}$ cm) halbiert oder das Dipolmoment ($\mu = 3{,}16$ DEBYE) verdreifacht werden.

Zu (4):

Eine Änderung der Dipoleigenschaften muß jedoch nicht unbedingt auf einer Vergrößerung des Dipolmomentes oder Verkleinerung des Radius beruhen; auch eine Verschiebung des mathematischen Dipols aus dem Zentrum an die Peripherie des Kugelgebildes kann den Anstieg der Geraden $\bar{V} = F(p)$ vergrößern. Allerdings gilt die entsprechende Funktionsgleichung (nach einer Gleichung von KIRKWOOD (4))

$$\bar{V} = \bar{V}_o - N\,\mu^2/r^3\left(1 + 3\,\frac{a^2 - R^2/4}{r^2}\right)\,\frac{3}{(2D + 1)^2}\,\frac{dD}{dp}$$

(a = Abstand der Polladungen vom Kugelzentrum, R = Abstand der Polladungen voneinander),

die den Einfluß der DK des Lösungsmittels auf das partielle Molvolumen eines kugelförmigen Dipolgebildes mit peripher gelagertem mathematischen Dipol in Lösung beschreibt, lediglich in der Näherung $(3D + 2)^2 \approx 2{,}5\,(2D + 1)^2$.

Da jedoch selbst im Extremfall $a = r$ und $R = 0$ der Anstieg dieser Geraden nur viermal so groß ist wie $-N\mu^2/r^3$, reicht eine Verschiebung des mathematischen Dipols bei weitem nicht aus, um den Anstieg der Geraden $\bar{V} = F(p)$ beim Übergang von der Toluol-Reihe zur Aceton-Reihe so stark zu verändern, wie dies in der Darstellung (3) für $\bar{V}_B = F(p)$ zum Ausdruck kommt.

Zu (6):
Da KIRKWOOD zur Berechnung des Einflusses elektrostatischer Wechselwirkungskräfte auf die freie Enthalpie eines Dipols in Lösung ein Kontinuummodell verwendet hat, ist natürlich in (8) ebenso wie in (1) der Einfluß der Flüssigkeitsstruktur des Lösungsmittels unberücksichtigt. Es ist durchaus denkbar, daß diese Vernachlässigung nicht gestattet ist, wenn eine quantitative Beschreibung des Einflusses realer Lösungsmittel auf das partielle Molvolumen eines Dipolgebildes in ideal verdünnter Lösung angestrebt wird. Durch Gleichung (8) kann demnach eine solche Beschreibung nicht gewährleistet sein, wenn nicht der Einfluß der Struktur des Lösungsmittels, der bei BRAUER als ΔV^{+}(Struktur) (26) Berücksichtigung findet, durch eine geschickte Auswahl der Lösungsmittel eliminiert worden ist.

Zu (7):
Der besondere Lösungsmittel-Einfluß der verwendeten Ketone und Nitrile auf das partielle Molvolumen von Dipolgebilden in ideal verdünnter Lösung kann grundsätzlich auch auf bisher unbekannten spezifischen Wechselwirkungskräften beruhen.

Die Prüfung der Ausdrücke (8) und (9) hinsichtlich ihrer Eignung zur Beschreibung unserer experimentellen Ergebnisse können wir nun abschließen. Wir haben gezeigt, daß der Einfluß einer Reihe von Lösungsmitteln (Toluol, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Brombenzol und Nitrobenzol) auf $\bar{V}_X$ und $\bar{V}_B$ bzw. auf $\Delta\bar{V}^{+}$ durch die genannten Beziehungen quantitativ beschrieben wird. Abweichungen von diesen Gleichungen, die den Lösungsmitteln Aceton, Cyclohexanon, Propionitril und Benzonitril zugeordnet sind, führen wir darauf zurück, daß mindestens eine der vier formulierten Bedingungen (3), (4), (6) und (7) nicht erfüllt ist.

b. Die freie Aktivierungsenthalpie

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta\bar{G}^{+}$ der untersuchten Reaktion ist als Differenz der partiellen molaren freien Standardenthalpien des kritischen Komplexes X und der Reaktionspartner A und B aufzufassen:

$$(3) \qquad \Delta\bar{G}^{+} = \bar{G}_X - \bar{G}_A - \bar{G}_B ,$$

Als Standardzustand von A, B und X sehen wir den jeweils reinen, doch im Zustand idealer Verdünnung befindlichen Stoff an; Standarddruck und Standardtemperatur entsprechen dabei Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur.

Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur ist $\Delta\bar{G}^{+}$ demnach nur abhängig von der Natur des Lösungsmittels (12).

Wenn $\Delta\bar{G}^{+}$ lediglich durch die Eigenschaft $f = (D-1)/(2D+1)$ des Lösungsmittels beeinflußt wird, sollte nach Gleichung (1) folgende Beziehung gelten:

$$(13) \quad \Delta\bar{G}^{+} = \Delta\bar{G}^{+}_{o} - N(\mu_X^2/r_X^3 - \mu_A^2/r_A^3 - \mu_B^2/r_B^3)\frac{D-1}{2D+1} .$$

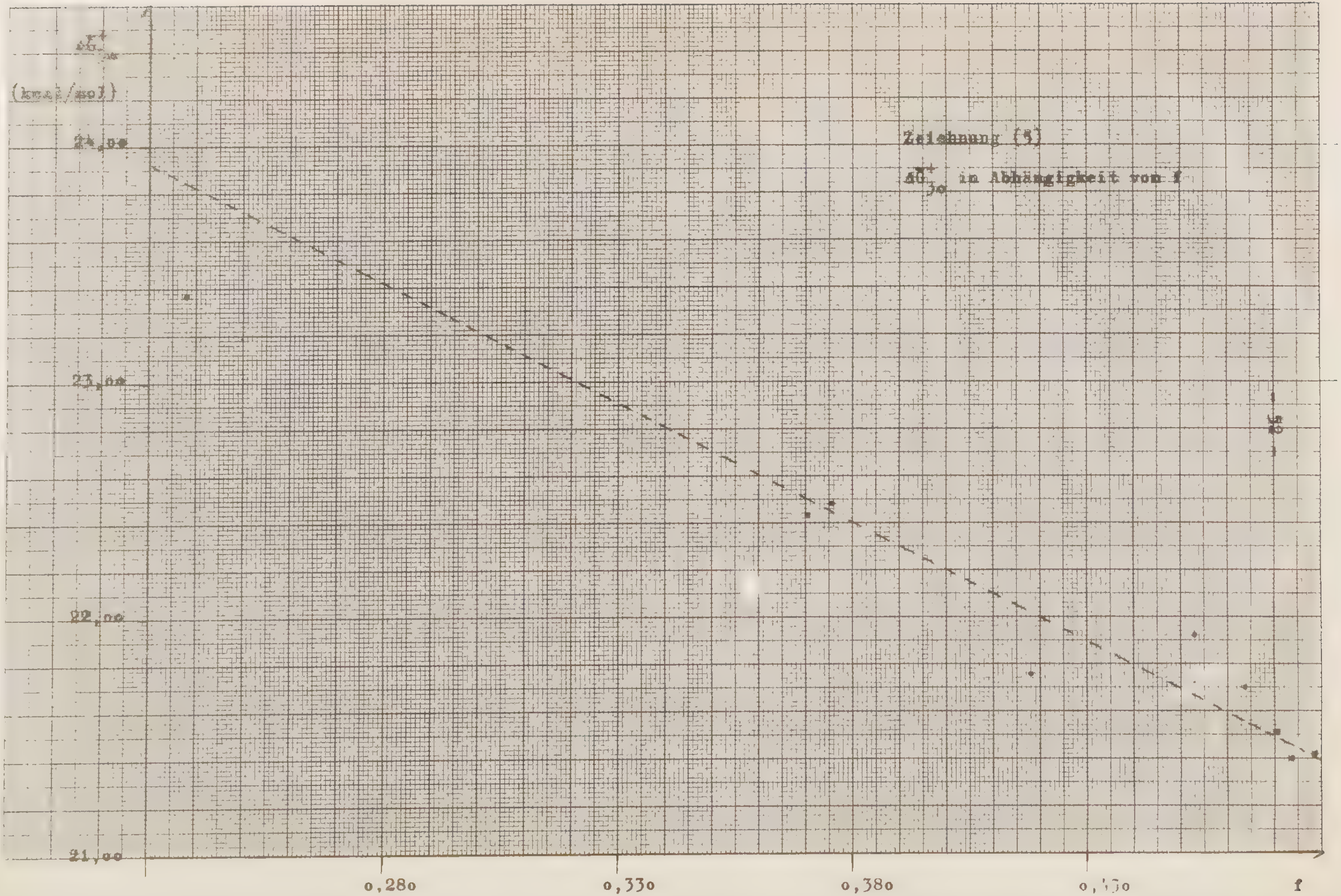
Diese Funktionsgleichung stellt wiederum die Gleichung einer Geraden dar mit $(D-1)/(2D+1) = f$ als unabhängigen und $\Delta\bar{G}^{+}$ als abhängigen Variablen, wenn die Radien und Dipolmomente von A, B und X weitgehend lösungsmittelunabhängig sind.

$\Delta\bar{G}^{+}_{o}$, der Ordinatenabschnitt, ist die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion in einem hypothetischen Lösungsmittel, das die DK D = 1 besitzt; sie ist unbekannt. Bekannt dagegen ist der Anstieg $-m$,

$$m = N(\mu_X^2/r_X^3 - \mu_A^2/r_A^3 - \mu_B^2/r_B^3),$$

der zumindest in Verbindung mit den Lösungsmitteln der Toluol-Reihe gilt; er entspricht dem Steigungsmaß der in Darstellung (2) gezogenen Geraden und beträgt -16,o kcal/mol.

In Zeichnung (5) haben wir unsere Ergebnisse für $\Delta\bar{G}^{+}_{30}$ in Abhängigkeit von f aufgetragen (Tabelle (2)). Die Punkte der Darstellung, die den einzelnen Lösungsmitteln zugeordnet sind,



Zeichnung (3)

ΔG^{+}_{30} in Abhängigkeit von f

deuten zwar die Lage einer Geraden an, doch stimmt deren Steigungsmaß (etwa -1o kcal/mol) nicht mit dem bekannten Wert von -■ überein. Außerdem streuen die Punkte wesentlich stärker, als durch Meßfehler (±o,o1o kcal/mol) erklärt werden könnte.

Tabelle (2)

Lösungsmittel	$\Delta \overline{G}^{+}_{30}$	f	Lösungsmittel	$\Delta \overline{G}^{+}_{30}$	f
Toluol	23,365	o,2379	Aceton	21,696	o,4638
Brombenzol	22,425	o,37o4	Benzonitril	21,5o9	o,47o5
Chlorbenzol	22,484	o,3754	Propionitril	21,396	o,4736
Methylenchlorid	21,756	o,418o	Nitrobenzol	21,423	o,4785
Cyclohexanon	21,92o	o,4529			

Anmerkungen: Die Einheit der $\Delta \overline{G}^{+}_{30}$-Werte beträgt 1 kcal/mol. Alle f-Werte gelten für 3o° C und Normaldruck.

Zur Bestimmung der f-Werte von Aceton, Chlorbenzol und Nitrobenzol haben wir Meßergebnisse von NEUMANN (15) verwendet.

Die Beziehung (13) ist demnach nicht quantitativ erfüllt. Worauf ist dies zurückzuführen?

Um diese Frage beantworten zu können, stellen wir zunächst diejenigen Bedingungen zusammen, unter denen Gleichung (13) erfüllt sein muß. Es sind dies:

1. Für $\Delta \overline{G}^{+}$, das gemäß (3) $\Delta \overline{G}^{+} = \overline{G}_X - \overline{G}_A - \overline{G}_B$ definiert ist, gilt die Bestimmungsgleichung (12) $\Delta \overline{G}^{+} = RT(\ln k_B T/h - \ln k_x)$.
2. Gleichung (1) ist richtig.
3. Dipolmoment und Radius von A, B und X sind weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel.
4. Die Dipolgebilde A, B und X können in hinreichender Näherung als kugelförmige Gebilde angesehen werden, die in ihrem Zentrum einen mathematischen Dipol besitzen.
5. Elektrokinetische Wechselwirkungskräfte fehlen.
6. Die freie Aktivierungsenthalpie der untersuchten Reaktion ist unabhängig von der Flüssigkeitsstruktur des Lösungsmittels.
7. Spezifische Wechselwirkungskräfte fehlen.

Von diesen Bedingungen dürfen wir diejenigen, die unter (3), (4) und (7) angeführt sind, in Lösungen der zur Toluol-Reihe gehörigen Lösungsmittel als gegeben betrachten; Bedingung (2) stellt unsere Voraussetzung dar.

Zu (1) kann angeführt werden, daß die Beziehung (2), die eine kinetische mit einer thermodynamischen Bestimmungsgröße in Verbindung bringt, in dieser Form lediglich als Näherungsgleichung betrachtet werden darf. Sie enthält die Annahmen, daß kritische Komplexe von chemischen Reaktionen universal die Lebensdauer h/k_BT besitzen und mit Gewißheit in die Reaktionsprodukte zerfallen.

Der dadurch bedingte Fehler kann durch Multiplikation von k_BT/h mit einem Korrekturfaktor γ beseitigt werden. Es hat sich durchgesetzt, den unbekannten Faktor γ als eine vom Lösungsmittel, vom Druck und von der Temperatur unabhängige Zahl anzusehen, die lediglich mit der Natur des kritischen Komplexes variiert. Dementsprechend nehmen wir an, daß wir nach Gleichung (12) $\Delta \bar{G}^{+}$-Werte erhalten haben, die mit einem systematischen, lösungsmittelunabhängigen Fehler behaftet sind.

Zu (5) ist zu bemerken, daß diese Bedingung ganz bestimmt nicht erfüllt ist. Jedes Molekül und Atom stellt wegen der ständigen Elektronenbewegung einen fluktuierenden Dipol dar, der in einem benachbarten Molekül oder Atom ein ebenfalls zeitlich veränderliches Dipolmoment induziert. Die Veränderungen von induzierendem und induziertem Dipol befinden sich derart in Phase, daß eine Anziehung entsteht. Die Energie dieser Wechselwirkung ist proportional den Polarisierbarkeiten der beteiligten Molekeln bzw. Atome und nimmt mit der sechsten Potenz des Abstandes ab; sie ist temperatur- und druckunabhängig.

Diese Wechselwirkungskräfte - LONDON-Kräfte oder auch Dispersionseffekt (27) genannt -, die in unpolaren Flüssigkeiten für den Zusammenhalt zwischen den Molekülen allein verantwortlich sind, haben in polaren Flüssigkeiten, in denen die elektro-

statischen Anziehungskräfte zwischen den Dipolmolekülen - KEESOMscher Richteffekt (28) und DEBYEscher Induktionseffekt (29) - dominieren, einen beträchtlichen Anteil an den VAN DER WAALSschen Kräften.

Zu (6):

Es ist nicht sicher, daß keine Eigenschaft des Lösungsmittels, die eventuell als Eigenschaft der Flüssigkeitsstruktur bezeichnet werden könnte, neben den elektrostatischen und elektrokinetischen Wechselwirkungskräften einen Einfluß auf die freie Aktivierungsenthalpie ausübt. Beispielsweise wäre es denkbar, daß die Anzahl der benachbarten Lösungsmittelmoleküle, mit denen ein gelöstes Dipolgebilde in elektrokinetischer Wechselwirkung steht, von der Natur des Lösungsmittels abhängt und in ideal verdünnten Lösungen die partielle molare freie Enthalpie $(\bar{G})_{P,T,x}$ des Gelösten wesentlich beeinflußt.

Welche Aussagen gestattet nun Zeichnung (5) über den Einfluß der Lösungsmittel Aceton, Cyclohexanon, Propionitril und Benzonitril auf die freie Aktivierungsenthalpie der untersuchten Reaktion?

Die Lage der entsprechenden Punkte in bezug auf die gezogene Gerade läßt ohne weiteres die Deutung zu, daß auch in Lösungen der genannten Lösungsmittel lediglich elektrostatische und elektrokinetische Wechselwirkungskräfte herrschen und daß die Dipoleigenschaften der gelösten Stoffe A, B und X in Lösungsmitteln der Aceton-Reihe die gleichen sind wie in Lösungsmitteln der Toluol-Reihe.

Da jedoch der Beitrag der elektrokinetischen Wechselwirkungskräfte zur freien Aktivierungsenthalpie der untersuchten Reaktion in Abhängigkeit vom Lösungsmittel nicht bekannt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, daß außer (5) und (6) noch mindestens eine der Bedingungen (3), (4) und (7) nicht erfüllt sind.

e. Die Aktivierungsentropie

Eine weitere Aussage läßt sich aus Gleichung (1) durch Differentiation nach der Temperatur - bei konstantem Druck und konstanter Mischungszusammensetzung - herleiten, deren Gültigkeit zunächst nur auf das Kontinuum-Modell beschränkt ist:

(14) $$\bar{S} = \bar{S}_o + \frac{\mu^2}{r^3} \frac{3}{(2D + 1)^2} \frac{dD}{dT}.$$

Die Gleichung beschreibt die partielle molare Standardentropie eines Dipolgebildes bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck in Abhängigkeit von der Eigenschaft $q = 3/(2D + 1)^2 dD/dT$ des ihn umgebenden Kontinuums; dabei ist die Wahl des Standardzustandes durch Punkt (4) der Erläuterung zum Kontinuum-Modell (S.38) auf den Bereich idealer Verdünnung eingeengt. Wenn $q = o$ ist, - dies ist der Fall, wenn $D = 1$ und $dD/dT = o$ ist - gilt $\bar{S} = \bar{S}_o$.

Da die von uns bestimmte Aktivierungsentropie der untersuchten Reaktion als Differenz der partiellen molaren Standardentropien des kritischen Komplexes X und der Reaktionspartner A und B anzusehen ist:

(15) $$\Delta \bar{S}^+ = \bar{S}_X - \bar{S}_A - \bar{S}_B$$

und als Standardzustand der jeweils reine, doch im Zustand idealer Verdünnung befindliche Stoff festgesetzt ist, sollte - wenn lediglich die Eigenschaft q des Lösungsmittels einen Einfluß auf die partiellen molaren Standardentropien (bei 3o° C und Normaldruck) ausübt - folgende Beziehung erfüllt sein:

(16) $$\Delta \bar{S}^+ = \Delta \bar{S}^+_o + N(\mu_X^2/r_X^3 - \mu_A^2/r_A^3 - \mu_B^2/r_B^3) \frac{3}{(2D + 1)^2} \frac{dD}{dT}.$$

In Zeichnung (6) haben wir die Werte von $\Delta \bar{S}^{+3o}_{3o}$ über den q-Werten der zugeordneten Lösungsmittel aufgetragen (Tabelle (3)).

Tabelle (3)

Lösungsmittel	$-\Delta\bar{S}^{+5o}_{3o}$	$-q\ 1o^5$	Lösungsmittel	$-\Delta\bar{S}^{+5o}_{3o}$	$-q\ 1o^5$
Chlorbenzol	35,8	34,2	Cyclohexanon	32,5	16,6
Brombenzol	35,1	31,4	Nitrobenzol	31,3	11,o
Toluol	36,5	22,7	Benzonitril	33,o	1o,5
Aceton	32,9	16,7	Propionitril	3o,6	-

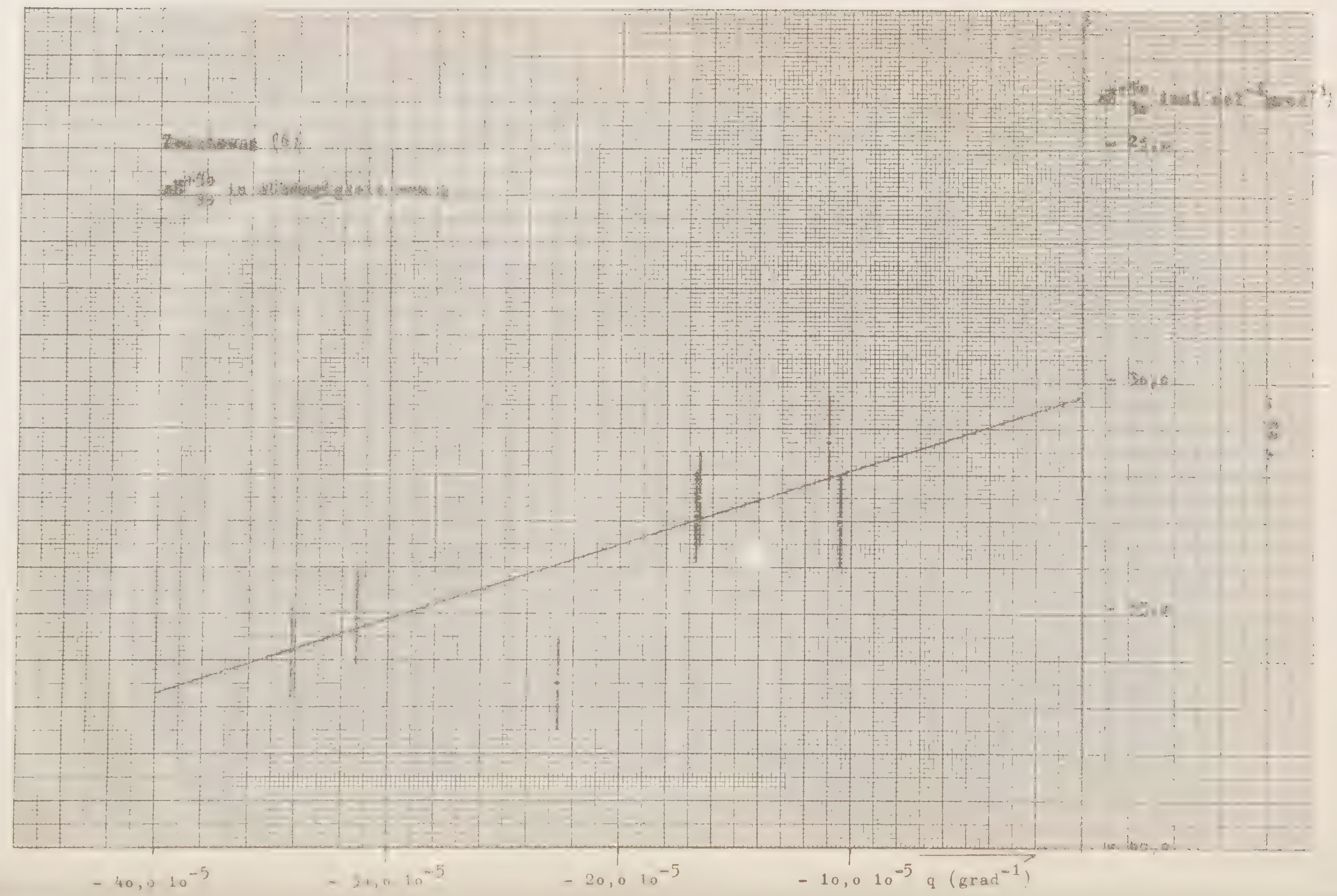
Anmerkung: Die Einheit der $\Delta\bar{S}^{+5o}_{3o}$-Werte ist 1 cal $mol^{-1}grad^{-1}$;
die Einheit der q-Werte ist 1 $grad^{-1}$.*

Unter Berücksichtigung eines maximalen Fehlers in $\Delta\bar{S}^{+5o}_{3o}$ von $\pm$ 1,o cal $mol^{-1}grad^{-1}$ - entsprechend der Annahme, daß die Differenz $\Delta\bar{G}^{+}_{3o} - \Delta\bar{G}^{+}_{5o}$ maximal um $\pm$ 2 1o cal mol^{-1} falsch ist - läßt die Anordnung der Punkte einen linearen Verlauf der Funktion $\Delta\bar{S}^{+5o}_{3o}$ = F (q) erkennen. Der Anstieg der gezogenen Gerade stimmt dem Betrage nach ausgezeichnet überein mit dem Steigungsmaß der in Zeichnung (2) dargestellten Geraden $\Delta\bar{V}^{+}$ = F (p); die Größe $m = N\ (\mu_X^2/r_X^3 - \mu_A^2/r_A^3 - \mu_B^2/r_B^3)$ besitzt in beiden Darstellungen den Wert 16,o kcal/mol.

---

*

Die q-Werte gelten für 3o° C und Normaldruck; die zu ihrer Berechnung verwendeten Daten entstammen folgenden Quellen: D-Werte für 3o° C sind teilweise die Ergebnisse eigener und zum Teil (Aceton, Chlorbenzol, Nitrobenzol) NEUMANNs Messungen; für dD/dT sind Angaben von NEUMANN (Aceton, Chlorbenzol, Nitrobenzol) und vom NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (3o) benutzt worden; zur Bestimmung von d log D/dT von Cyclohexanon haben wir uns lediglich auf zwei Werte von D gestützt:
D = 19,9 für T = 233,2° K und D = 15,43 für T = 3o3,2° K;
der erste Wert stammt von WHITE und BISHOP (31), der zweite von uns.



- 40,0 10^-5
- 20,0 10^-5
- 10,0 10^-5 q (grad^-1)

Der einzige Punkt, dessen Fehlerbereich nicht von der Geraden erfaßt wird, ist nicht etwa einem Lösungsmittel der Aceton-Reihe zugeordnet, sondern dem Lösungsmittel Toluol.

Da nun die Punkte, die den Lösungsmitteln Aceton, Cyclohexanon und Benzonitril (der q-Wert von Propionitril ist unbekannt) zugehören, unter Berücksichtigung ihrer Fehlergrenzen auf der Geraden liegen, ist die von uns bisher in Erwägung gezogene Möglichkeit, die Dipoleigenschaften des Gelösten könnten sich bei dessen Überführung aus einem Lösungsmittel der Toluol-Reihe in ein Lösungsmittel der Aceton-Reihe wesentlich ändern, nicht mehr aufrechtzuerhalten.

In Verbindung mit allen Lösungsmitteln, deren Einfluß auf $\Delta \bar{S}^{+50}_{30}$ durch Gleichung (16) beschrieben wird, gelten offenbar folgende Feststellungen:

1. Die Bestimmungsmethode für $\Delta \bar{S}^{+50}_{30}$ hat keinen erkennbaren Einfluß auf den individuellen Fehler.
2. Gleichung (1) ist richtig.
3. Dipolmoment und Radius von A, B und X sind weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel.
4. Die Dipolgebilde A, B und X können in hinreichender Näherung als kugelförmige Gebilde angesehen werden, die einen mathematischen Dipol in ihrem Zentrum besitzen.
5. Elektrokinetische Wechselwirkungskräfte haben keinen meßbaren Einfluß auf die Aktivierungsentropie $\Delta \bar{S}^{+50}_{30}$.
6. Die Struktur des Lösungsmittels hat keinen meßbaren Einfluß auf die Aktivierungsentropie $\Delta \bar{S}^{+50}_{30}$.
7. Spezifische Wechselwirkungskräfte fehlen oder haben keinen meßbaren Einfluß auf die Aktivierungsentropie $\Delta \bar{S}^{+50}_{30}$.

Der besondere Einfluß, den Toluol auf die Aktivierungsentropie ausübt, kann nur dadurch zu erklären sein, daß mindestens eine der beiden Feststellungen (6) und (7) für dieses Lösungsmittel nicht zutrifft.

Zu (6):

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß irgendeine Eigenschaft des Lösungsmittels, die eventuell als Eigenschaft der Flüssigkeitsstruktur bezeichnet werden könnte, für den abweichenden

Lösungsmitteleinfluß von Toluol auf die Aktivierungsentropie verantwortlich ist.

Zu (7):

Da der Beitrag elektrokinetischer Wechselwirkungskräfte zur freien Aktivierungsenthalpie der untersuchten Reaktion nicht einmal annähernd abgeschätzt werden kann, sind spezifische Wechselwirkungskräfte in Betracht zu ziehen; da sie keinen meßbaren Einfluß auf das Aktivierungsvolumen haben, müssen sie weitgehend druckunabhängig sein.

d) Zusammenfassung

Ein Vergleich unserer Ergebnisse für das Aktivierungsvolumen, die freie Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie der chemischen Umsetzung von α-Picolin mit ω-Bromacetophenon zu Phenacyl-α-picoliniumbromid in verdünnter Lösung mit den diesbezüglichen Aussagen der KIRKWOODschen Gleichung (1) hat gezeigt, daß immer dann gute bis sehr gute Übereinstimmung herrscht, wenn der Einfluß der elektrokinetischen Wechselwirkungskräfte ausgeschaltet ist.

Abweichungen können zwar nicht eindeutig interpretiert werden, doch scheint sichergestellt, daß eine wesentliche Anderung der Dipoleigenschaften des Gelösten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel nicht vorkommt.

Die Abweichungen dürften darauf zurückzuführen sein, daß reale Lösungsmittel keine Kontinua sind; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß sie zumindest von Fall zu Fall auf spezifischen Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel beruhen.

Die Frage, die uns am Anfang unserer Untersuchungen am meisten interessiert hat, ist eindeutig beantwortet worden. Es hat sich herausgestellt, daß es neben Aceton noch andere Lösungsmittel gibt, in denen V_X und ΔV^+ besonders große Absolutwerte annimmt; diese Lösungsmittel unterscheiden sich untereinander hinsichtlich der Größe ihrer Moleküle ganz beträchtlich; dadurch wird BRAUERs Vermutung, die Molekül-

größe des Lösungsmittels könnte einen Einfluß auf $\bar{V}_X$ und $\Delta \bar{V}^+$ haben, eindeutig widerlegt.

Darüber hinaus hat sich bei unseren Versuchen gezeigt, daß selbst Moleküle, die so unsymmetrisch sind wie ω-Bromacetophenon, sich in ideal verdünnter Lösung so verhalten, als seien sie kugelförmige Gebilde mit zentral liegendem Dipol. Es hat sich herausgestellt, daß die von KELM und BRAUER gewählte Methode zur Bestimmung des Kugelradius r_X richtig ist.

Mit dem Dipolmoment des kritischen Komplexes der untersuchten Reaktion sind nunmehr die Dipolmomente kritischer Komplexe von insgesamt fünf verschiedenen MENSCHUTKIN-Reaktionen bekannt; sie liegen zwischen 7,7 und 8,1 DEBYE. Es wäre zweifellos eine bedeutsame Entdeckung, wenn sich nach weiteren Untersuchungen erkennen ließe, daß die kritischen Komplexe aller MENSCHUTKIN-Reaktionen gleiches Dipolmoment besitzen.

Des weiteren darf wegen der glänzenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, die in Zeichnung (6) zum Ausdruck kommt, gefolgert werden, daß der auf Seite 54 erwähnte Korrekturfaktor γ, der eventuell identisch ist mit dem sogenannten Transmissionskoeffizienten, weitgehend lösungsmittelunabhängig ist.

2. Die Temperaturabhängigkeit der ARRHENIUSschen Aktivierungsenergie

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von RG-Konstanten genügt gewöhnlich die von ARRHENIUS (32) empfohlene und nach ihm benannte Gleichung

$$\text{(17)} \qquad \ln k = \ln A - E/RT,$$

in der die beiden Parameter A und E temperaturunabhängige Konstanten darstellen.

Zweifel an der Allgemeingültigkeit der ARRHENIUS-Gleichung sind bereits von TRAUTZ (33) geäußert worden, der aufgrund thermodynamischer Überlegungen zu dem Ergebnis gekommen ist, daß diese Gleichung einen Grenzfall einer allgemeineren Beziehung darstellt, die auf die Form:

$$\ln k = \ln B + \frac{C}{R} \ln T - \frac{E}{RT} \tag{18}$$

gebracht werden kann.

Seitdem ist die ARRHENIUS-Gleichung in der Diskussion, zu der vor allem die Arbeiten von MOELWYN-HUGHES et al. (34) beigetragen haben.

LA MER (35) hat in einer theoretischen Abhandlung die Temperaturabhängigkeit der ARRHENIUSschen Aktivierungsenergie E mit der Änderung der Wärmekapazität des Systems, von der die Aktivierungsreaktion begleitet ist, identifiziert: $(dE/dT)_p = \Delta \bar{C}_p^{+}$.

ROBERTSON (36) schlägt eine drei-Parameter Gleichung vor und nimmt dabei an, daß $\Delta \bar{C}_p^{+}$ temperaturunabhängig ist.

Die meisten Reaktionen, bei denen eine Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie E beobachtet worden sind, spielen sich in Lösung ab; fast alle haben Dipolmolekeln als Ausgangsstoffe und stark polare kritische Komplexe, wie zum Beispiel Solvolysereaktionen nach s_{N1} und s_{N2}. Stets ist dE/dT negativ und kann Werte bis zu -182 cal $mol^{-1} grad^{-1}$ annehmen (37). Eine zusammenfassende Übersicht über den bisherigen Stand der Diskussion vermittelt ein kürzlich erschienener Beitrag von HULETT (38).

Aus dieser Sicht kann unsere Beobachtung, daß die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie der untersuchten Reaktion temperaturabhängig ist, nicht überraschen.

Es stellt sich lediglich die Frage, ob der Differentialquotient $(dE/dT)_p$ mit den bisherigen Erfahrungen übereinstimmende Werte besitzt.

Da $(dE/dT)_p$ als temperaturunabhängig angesehen wird, was zumindest in erster Näherung richtig sein sollte (38), darf der Differentialquotient $(dE/dT)_p$ dem Differenzenquotienten $Q = (E_{40}^{50} - E_{30}^{40})/10^0$ gleichgesetzt werden.

Der Wert des Differenzenquotienten variiert mit dem Lösungsmittel zwischen +9o und -185 cal $mol^{-1} grad^{-1}$ (Tabelle (1)).

Tabelle (1)

Lösungsmittel	Q	Lösungsmittel	Q
Toluol	- 88	Cyclohexanon	- 138
Chlorbenzol	- 141	Propionitril	- 84
Brombenzol	- 185	Benzonitril	- 35
Aceton	- 1o1	Nitrobenzol	+ 9o

Da die mittlere Einzelabweichung $(\overline{Q - \bar{Q}}) = \pm 62$ cal $mol^{-1} grad^{-1}$ vom Mittelwert $\bar{Q} = -95$ cal $mol^{-1} grad^{-1}$ in der Größenordnung des zufälligen Fehlers in Q liegt, $\Delta Q = \pm 68$ cal $mol^{-1} grad^{-1}$, dürfen wir annehmen, daß der Differenzenquotient Q lösungsmittelunabhängig ist und daher die Mittelung erlaubt ist. Somit erhalten wir: $(dE/dT)_p = -95 \pm 62$ cal $mol^{-1} grad^{-1}$.

Um die von LA MER aufgestellte Gleichung $(dE/dT)_p = \Delta\bar{C}_p^+$ überprüfen zu können, bestimmen wir $\Delta\bar{C}_p^+$ nach der thermodynamischen Beziehung $\Delta\bar{C}_p^+ = T\ (d\Delta\bar{S}^+/dT)_p$.

Wir nehmen an, daß der Differenzenquotient $Q' = (\Delta\bar{S}^{+50}_{40} - \Delta\bar{S}^{+40}_{30})/10^0$ in erster Näherung dem temperaturabhängigen Differentialquotienten $(d\Delta\bar{S}^+/dT)_p$ an der Stelle $T = 313^0$ K gleichgesetzt werden kann.

Tabelle (2)

Lösungsmittel	Q'	Lösungsmittel	Q'
Toluol	- o,21	Cyclohexanon	- o,49
Chlorbenzol	- o,44	Propionitril	- o,3o
Brombenzol	- o,52	Benzonitril	- o,1o
Aceton	- o,27	Nitrobenzol	+ o,o5

Eine Mittelung der in Tabelle (2) zusammengestellten Werte von Q' dürfte gerechtfertigt sein, da die Unsicherheit in Q', $\Delta Q' = \pm 0{,}20$ cal mol^{-1}grad^{-2}, ebenso groß ist wie die mittlere Einzelabweichung $(\overline{Q' - \bar{Q}'}) = \pm 0{,}198$ cal mol^{-1}grad^{-2} vom Mittelwert $\bar{Q}' = -0{,}285$ cal mol^{-1}grad^{-2}. Nach Multiplikation mit 313 (°K) erhalten wir schließlich:

$$\Delta \bar{C}_p^+ = -89 \pm 62 \text{ cal mol}^{-1}\text{grad}^{-1}.$$

Unter Berücksichtigung der Näherungen, die benützt worden sind, und der Fehler, die durch Auf- und Abrundungen entstanden sind, ist die Übereinstimmung zwischen $(dE/dT)_p$ und $\Delta \bar{C}_p^+$ als gut zu bezeichnen.

Das Ergebnis, das wir für $\Delta \bar{C}_p^+$ erhalten haben, widerspricht hinsichtlich Vorzeichen und Größenordnung nicht den bisherigen Erfahrungen, die bei Untersuchungen anderer Dipol-Dipol-Reaktionen gesammelt worden sind; es bringt zum Ausdruck, daß die Entstehung des kritischen Komplexes aus α-Picolin und ω-Bromacetophenon mit einem erheblichen Verlust an Wärmekapazität verbunden ist. Abschließend möchten wir bemerken, daß unseres Wissens ähnliche Beobachtungen an MENSCHUTKIN-Reaktionen bislang nicht bekannt geworden sind.

A N H A N G

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

(1) N. A. MENSCHUTKIN, Z.phys.Chem. 6, 41 (189o); 34, 157 (19oo); Zhur.Russ.Fiz-Khim Obshch 22, 346, 393 (189o); 27, 96, 137 (1895); 29, 444, 457, 616 (1897); 3o, 232, 242 (1898); 32, 45 (19oo); 35, 61o (19o3); 38, 3 (19o6); 39, 1o2 (19o7).

(2) J. D. REINHEIMER, J. D. HARLEY, W. W. MEYERS, J.Org.Chem. 28, 1575 (1963).

(3) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, H. EYRING, "The Theory of Rate Processes" S. 42o McGraw-Hill Co, Inc, New York 1941.

(4) J. G. KIRKWOOD, J.Chem.Phys. 2, 351 (1934).

(5) "The Theory of Rate Processes" S. 13, 14.

(6) "The Theory of Rate Processes" S. 421; M. R. WANATABE, R. M. FUOSS, J.Am.Chem.Soc. 78, 527 (1956); E. F. CALDIN, J. PEACOCK, Trans.Far.Soc. 51, 1217 (1955).

(7) S. W. BENSON, "The Foundations of Chemical Kinetics" S. 535, McGraw-Hill Co, Inc, New York 196o.

(8) H. KELM, Dissertation, Frankfurt (Main) 1961.

(9) H. BRAUER, Dissertation, Frankfurt (Main) 1962.

(1o) A. E. TSCHITSCHIBABIN, Ber. 6o, 16o7 (1927).

(11) "The Foundations of Chemical Kinetics" S. 513.

(12) G. KORTÜM, "Einführung in die chemische Thermodynamik" S. 21o - 212, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstraße) 196o.

(13) "The Foundations of Chemical Kinetics" S. 512 - 513

(14) G. N. LEWIS, M. RANDALL, "Thermodynamics" S. 2o7, McGraw-Hill Co, Inc, New York 1961.

(15) A. NEUMANN, Dissertation, Frankfurt (Main) 1963.

(16) F. W. KÜSTER, A. THIEL, K. FISCHBECK, "Logarithmische Rechentafeln" S. 4o, Walter De Gruyter & Co, Berlin 1956.

(17) W. MOSCH, Diplomarbeit, Frankfurt (Main) 1959.

(18) H. BRAUER, Diplomarbeit, Frankfurt (Main) 1961.

(19) C. D. HODGMAN, R. C. WEAST, S. M. SELBY, "Handbook of Chemistry and Physics" S. 34o2 - 34o3, The Chemical Rubber Publishing Co, 196o - 1961.

(2o) "Logarithmische Rechentafeln" S. 115.

(21) A. WEISSBERGER, "Physical Methods of Organic Chemistry" S. 142, Bd. 1, Interscience Publishers Inc, New York 1959.

(22) "The Foundations of Chemical Kinetics" S. 87.

(23) "Einführung in die chemische Thermodynamik" S. 211.

(24) "Einfuhrung in die chemische Thermodynamik" S. 73.

(25) H. MOHLER, Helv.Chim.Acta 21, 71 (1938).

(26) H. BRAUER, Dissertation, Frankfurt (Main) 1962, S. 4 - 6.

(27) F. LONDON, Z.Physik 63, 245 (193o); Z.phys.Chem. B 11, 222 (193o); Trans.Far.Soc. 33, 8 (1937).

(28) W. H. KEESOM, Physik.Z. 22, 129 (1921); 23, 225 (1922).

(29) P. DEBYE, Physik. Z. 21, 178 (192o); 22, 3o2 (1921);

(3o) A. A. MARYOTT, E. R. SMITH, "Table of Dielectric Constants of Pure Liquids" National Bureau of Standards Circular 514, 1951.

(31) A. H. WHITE, W. S. BISHOP, J.Am.Chem.Soc. 62, 8 (194o).

(32) S. ARRHENIUS, Z.phys.Chem. 4, 226 (1889).

(33) M. TRAUTZ, Z.phys.Chem. 66, 496 (19o9).

(34) E. A. MOELWYN-HUGHES et al.,
Proc.Roy.Soc. A 175, 118 (1940); A 211, 254 (1952);
J.Chem.Soc. A 1959, 398, 1326; 1961, 1517;
Trans.Far.Soc. 48, 247 (1952).

(35) V. K. LA MER, J.Chem.Phys. 1, 289 (1933).

(36) R. E. ROBERTSON, J.Chem.Phys. 25, 375 (1956).

(37) E. A. MOELWYN-HUGHES, J.Chem.Soc. 1961, 1517.

(38) J. R. HULETT, Quaterly Reviews, 1964, XVIII, 3, 227.

Reaktionsverlauf in Toluol bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von $c_o' = 0,1996$ (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/5o)	$1/c_A'$	k'(l/mol min)
3o	1	249	1,oo	5,184	5,7o 1o^{-4}
		335	1,28	5,234	
		1322	4,o9	5,8o3	
		1689	5,oo	6,o14	
		1761	5,12	6,o44	
		1842	5,29	6,o85	
	1oo	333	1,36	5,248	6,3o 1o^{-4}
		641	2,31	5,429	
		1359	4,44	5,886	
		1565	5,o1	6,o17	
	2oo	487	2,15	5,398	7,22 1o^{-4}
		514	2,29	5,425	
		861	3,5o	5,673	
		1382	5,14	6,o48	
	3oo	372	1,88	5,346	7,93 1o^{-4}
		999	4,3o	5,851	
		14o8	5,62	6,167	
		1426	5,63	6,17o	
	5oo	39o	2,4o	5,438	1,o5 1o^{-3}
		939	5,oo	6,o14	
		946	5,o3	6,o21	
		1275	6,34	6,356	
4o	1	95	o,86	5,158	1,15 1o^{-3}
		175	1,4o	5,256	
		272	2,o2	5,373	
		418	2,85	5,537	
		477	3,12	5,593	
		594	3,6o	5,695	
5o	1	111	1,68	5,3o7	2,15 1o^{-3}
		183	2,51	5,468	
		283	3,59	5,693	
		432	5,oo	6,o14	
		544	5,93	6,247	
		615	6,49	6,397	

Reaktionsverlauf in Methylenchlorid bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von $c_o' = o{,}2o$ (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/5o)	$1/c_A'$	k' (l/mol min)
3o	1	26	1,12	5,194	4,98 $1o^{-3}$
		92	2,87	5,529	
		234	5,91	6,227	
		264	6,38	6,35o	
		315	7,4o	6,637	
		365	8,15	6,865	
	1oo	11	o,74	5,126	5,66 $1o^{-3}$
		75	2,72	5,499	
		243	6,72	6,443	
		261	7,o9	6,547	
	2oo	97	3,58	5,678	6,32 $1o^{-3}$
		112	4,o4	5,778	
		216	6,72	6,443	
		26o	7,69	6,723	
	3oo	75	3,22	5,6o1	7,o5 $1o^{-3}$
		95	3,81	5,727	
		342	1o,oo	7,5oo	
		415	11,27	8,oo9	
	5oo	61	3,13	5,582	8,52 $1o^{-3}$
		12o	5,4o	6,098	
		185	7,42	6,643	
		22o	8,43	6,954	

Reaktionsverlauf in Chlorbenzol bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von c'_o = o,1o (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/5o)	$1/c'_A$	k'(l/mol min)
3o	1	1o2	o,6o	1o,42	2,36 $1o^{-3}$
		135	o,74	1o,52	
		42o	1,59	11,19	
		451	1,67	11,25	
		712	2,35	11,86	
		727	2,41	11,92	
	1oo	38o	1,42	11,o5	2,56 $1o^{-3}$
		4oo	1,5o	11,11	
		937	2,98	12,48	
		977	3,o8	12,58	
	2oo	123	o,62	1o,43	2,92 $1o^{-3}$
		155	o,76	1o,53	
		1o22	3,51	13,o6	
		1o41	3,57	13,12	
	3oo	345	1,6o	11,19	3,28 $1o^{-3}$
		365	1,7o	11,28	
		1151	4,17	13,85	
		1171	4,22	13,92	
	5oo	295	1,73	11,3o	3,99 $1o^{-3}$
		327	1,89	11,44	
		935	4,17	13,85	
		965	4,26	13,97	
4o	1	89	o,85	1o,6o	4,68 $1o^{-3}$
		126	1,o7	1o,77	
		28o	1,98	11,52	
		295	2,o6	11,59	
		393	2,51	12,o1	
		438	2,73	12,27	
5o	1	7o	1,32	1o,96	8,3o $1o^{-3}$
		1o7	1,62	11,21	
		232	2,7o	12,19	
		286	3,19	12,7o	
		381	3,86	13,46	
		428	4,18	13,86	

Reaktionsverlauf in Brombenzol bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von c'_o = o,1o (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/5o)	$1/c'_A$	k'(l/mol min)
3o	1	131	o,79	1o,56	2,73 10^{-3}
		2o8	1,o8	1o,78	
		326	1,52	11,13	
		465	1,94	11,49	
		1361	4,23	13,93	
		1397	4,29	14,o1	
	1oo	334	1,5o	11,11	3,o3 10^{-3}
		362	1,61	11,2o	
		1148	3,97	13,6o	
		1221	4,14	13,81	
	2oo	318	1,58	11,18	3,35 10^{-3}
		345	1,72	11,3o	
		842	3,4o	12,93	
		988	3,8o	13,39	
	3oo	292	1,59	11,19	3,71 10^{-3}
		336	1,78	11,35	
		1319	4,99	14,99	
		1388	5,16	15,24	
	5oo	232	1,56	11,16	4,51 10^{-3}
		335	2,1o	11,63	
		942	4,55	13,35	
		982	4,66	14,5o	
4o	1	123	1,22	1o,89	5,5o 10^{-3}
		196	1,72	11,3o	
		318	2,44	11,94	
		452	3,22	12,73	
		527	3,57	13,12	
		571	3,74	13,32	
5o	1	1o8	1,79	11,36	9,76 10^{-3}
		183	2,64	12,14	
		3o4	3,77	13,2o	
		436	4,79	14,69	
		518	5,22	15,34	
		557	5,46	15,72	

Reaktionsverlauf in Aceton bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von c'_o = o,1o (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/5o)	$1/c'_A$	k'(l/mol min)
3o	1	1o9	1,42	11,o5	6,3o 1o⁻³
		169	1,9o	11,45	
		2oo	2,12	11,65	
		426	3,54	13,o9	
		1364	7,11	19,o1	
		1573	7,62	2o,33	
	1oo	212	2,o8	11,61	7,o8 1o⁻³
		345	3,o4	12,54	
		955	6,1o	16,85	
		977	6,19	17,o3	
	2oo	125	1,52	11,13	8,1o 1o⁻³
		17o	1,92	11,47	
		1ooo	6,74	18,16	
		1o3o	6,86	18,43	
	3oo	222	2,68	12,18	8,95 1o⁻³
		252	2,91	12,41	
		865	6,61	17,88	
		927	6,88	18,47	
	5oo	191	2,84	12,34	1,12 1o⁻²
		221	3,25	12,77	
		749	6,93	18,59	
		789	7,1o	18,99	
4o	1	95	2,o3	11,57	1,24 1o⁻²
		142	2,67	12,17	
		189	3,23	12,74	
		289	4,29	14,o1	
		362	4,92	14,88	
		416	5,35	15,54	
5o	1	74	2,61	12,11	2,24 1o⁻²
		131	3,8o	13,39	
		154	4,21	13,9o	
		273	5,91	16,5o	
		351	6,8o	18,29	
		4o6	7,22	19,28	

Reaktionsverlauf in Cyclohexanon bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von c'_0 = o,1o (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm^2)	t (min)	ml (n/5o)	$1/c'_A$	k'(l/mol min)
3o	1	23o	2,o6	11,59	6,13 1o^{-3}
		265	2,32	11,83	
		94o	5,56	15,96	
		1117	6,15	16,95	
	1oo	262	2,48	11,98	6,83 1o^{-3}
		352	3,1o	12,61	
		1o35	6,32	17,28	
		1o6o	6,36	17,36	
	2oo	71	o,97	1o,69	7,58 1o^{-3}
		91	1,14	1o,82	
		921	6,25	17,14	
		952	6,38	17,4o	
	3oo	166	2,o2	11,56	8,2o 1o^{-3}
		196	2,32	11,83	
		939	6,6o	17,86	
		974	6,75	18,18	
	5oo	296	3,62	13,18	1,o2 1o^{-2}
		315	3,8o	13,39	
		136	2,o2	11,56	
		166	2,37	11,88	
4o	1	43	1,39	11,o2	1,25 1o^{-2}
		143	2,83	12,33	
		21o	3,57	13,12	
		245	3,9o	13,51	
		328	4,76	14,62	
		354	4,94	14,91	
5o	1	31	1,7o	11,28	2,26 1o^{-2}
		127	3,89	13,5o	
		178	4,75	14,63	
		22o	5,2o	15,31	
		314	6,52	17,69	
		343	6,84	18,38	

Reaktionsverlauf in Propionitril bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von c'_o = o,o5 (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/1oo)	$1/c'_A$	k'(l/mol min)
3o	1	23o	1,65	22,47	9,95 1o^{-3}
		25o	1,78	22,69	
		873	4,67	29,o4	
		9o7	4,74	29,24	
		962	4,92	29,76	
		1ooo	5,o2	3o,o6	
	1oo	235	1,84	22,8o	1,11 1o^{-2}
		265	2,o3	23,13	
		1o53	5,59	31,88	
		1o92	5,67	32,15	
	2oo	148	1,43	22,11	1,24 1o^{-2}
		181	1,68	22,52	
		1117	6,2o	34,o9	
		1228	6,56	35,55	
	3oo	15o	1,54	22,29	1,36 1o^{-2}
		192	1,88	22,87	
		999	6,14	33,86	
		1o53	6,33	34,6o	
	5oo	27o	2,96	24,92	1,66 1o^{-2}
		335	3,38	25,82	
		792	6,oo	33,33	
		854	6,27	34,36	
4o	1	84	1,61	22,41	2,oo 1o^{-2}
		154	2,42	23,85	
		225	3,o8	25,17	
		29o	3,7o	26,55	
		395	4,51	28,6o	
		43o	4,69	29,1o	
5o	1	1o3	2,8o	24,59	3,68 1o^{-2}
		166	3,86	26,93	
		2o5	4,44	28,41	
		27o	5,33	31,o2	
		345	6,o2	33,41	
		36o	6,19	34,o5	

Reaktionsverlauf in Benzonitril bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von c'_o = o,o5 (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/1oo)	$1/c'_A$	k'(l/mol min)
3o	1	175	1,56	22,32	1,2o 1o^{-2}
		21o	1,81	22,75	
		92o	5,39	31,22	
		951	5,49	31,55	
		955	5,52	31,65	
		1271	6,48	35,21	
	1oo	125	1,33	21,95	1,33 1o^{-2}
		155	1,57	22,34	
		943	5,89	32,93	
		985	6,o2	33,41	
	2oo	3o2	2,85	24,69	1,46 1o^{-2}
		352	3,21	25,45	
		1454	7,72	41,21	
		1474	7,82	41,78	
	3oo	21o	2,32	23,66	1,6o 1o^{-2}
		313	3,o6	25,13	
		992	6,7o	36,15	
		1o3o	6,83	36,72	
	5oo	125	1,77	22,68	1,92 1o^{-2}
		14o	1,93	22,95	
		18o	2,33	23,68	
		2o1	2,57	24,14	
		861	6,85	36,81	
		9o1	6,97	37,36	
4o	1	135	2,48	23,96	2,3o 1o^{-2}
		17o	2,86	24,71	
		2oo	3,16	25,34	
		386	4,86	29,59	
		44o	5,29	3o,9o	
		5oo	5,72	32,33	
5o	1	9o	3,o1	25,47	4,17 1o^{-2}
		145	3,92	27,o8	
		18o	4,47	28,49	
		37o	6,8o	36,59	
		425	7,28	38,86	
		485	7,73	41,27	

Reaktionsverlauf in Nitrobenzol bei einer Anfangskonzentration der Reaktanten von c'_o = o,o5 (mol/l)

T (°C)	P (kp/cm²)	t (min)	ml (n/1oo)	$1/c'_A$	k'(l/mol min)
3o	1	245	2,27	23,57	1,39 $1o^{-2}$
		26o	2,44	23,89	
		96o	6,o2	33,41	
		98o	6,2o	34,o9	
		1oo5	6,2o	34,o9	
		1186	6,81	36,63	
	1oo	176	1,92	22,94	1,5o $1o^{-2}$
		213	2,2o	23,44	
		861	5,96	33,19	
		887	6,o5	33,52	
	2oo	3o9	3,15	25,32	1,62 $1o^{-2}$
		365	3,53	26,16	
		953	6,6o	35,71	
		975	6,7o	36,15	
	3oo	244	2,79	24,57	1,77 $1o^{-2}$
		288	3,17	25,36	
		1o36	7,22	38,56	
		1o8o	7,4o	39,47	
	5oo	136	2,o6	23,18	2,o8 $1o^{-2}$
		171	2,39	23,79	
		9o4	7,34	39,17	
		954	7,52	4o,11	
4o	1	1o2	2,42	23,85	2,68 $1o^{-2}$
		149	2,94	24,88	
		188	3,5o	26,o9	
		345	5,o6	3o,18	
		372	5,32	3o,99	
		4o8	5,59	31,88	
5o	1	85	3,32	25,69	5,o2 $1o^{-2}$
		138	4,24	27,88	
		175	4,9o	29,7o	
		332	7,oo	37,5o	
		361	7,34	39,17	
		397	7,68	4o,98	

Ergebnisse zur Dichtebestimmung von Flussigkeiten

Die Angaben für die Dichte d_F sind in g/ml ausgedruckt und gelten für Normaldruck und 30° C.

Die Einheit der Massen M'_F und M_F ist: 1 g; die Einheit der auf 20° C bezogenen Konzentration c' des Gelösten in Lösung ist: 1 g/ml.

Die Symbole A und B stehen für α-Picolin und ω-Bromacetophenon.

1. Lösungsmittel: Toluol

Gelöstes	c'	M'_F	m'_F	m_F	d_F
-	0	15,95283 15,95314 15,95281 15,95304	15,95296	15,97322	0,85577
A	0,08	15,96157 15,96299 15,96320 15,96357	15,96283	15,98310	0,85630
A	0,40	16,01231 16,01265 16,01329 16,01206	16,01258	16,03260	0,85895
B	0,08	16,08059 16,08168 16,08130 16,08108	16,08117	16,10127	0,86263
B	0,40	16,60064 16,60041 16,60143 16,60283	16,60133	16,62142	0,89050

2. Lösungsmittel: Chlorbenzol

Gelöstes	c'	M'_F	$\bar{M}'_F$	$\bar{M}_F$	d_F
–	0	20,43096	20,43072	20,45054	1,09564
		20,43075			
		20,43064			
		20,43047			
A	0,10	20,40064	20,40122	20,42101	1,09406
		20,40108			
		20,40125			
		20,40192			
A	0,20	20,37068	20,37123	20,39099	1,09245
		20,37192			
		20,37083			
		20,37149			
B	0,10	20,52930	20,52955	20,54925	1,10093
		20,53007			
		20,52921			
		20,52962			
B	0,20	20,63107	20,63137	20,65118	1,10639
		20,63088			
		20,63153			
		20,63169			

3. Lösungsmittel: Brombenzol

Gelöstes	c'	M'_F	$\bar{M}'_F$	$\bar{M}_F$	d_F
–	0	27,63778	27,63608	27,65655	1,48171
		27,63819			
		27,63833			
		27,63783			
A	0,10	27,53638	27,53688	27,55533	1,47629
		27,53705			
		27,53720			
		27,53690			
A	0,20	27,43244	27,43306	27,45171	1,47074
		27,43264			
		27,43323			
		27,43394			
B	0,10	27,63721	27,63666	27,65518	1,48164
		27,63657			
		27,63601			
		27,63685			
B	0,20	27,64872	27,64873	27,66725	1,48228
		27,64970			
		27,64841			
		27,64807			

4. Lösungsmittel: Aceton

Gelöstes	c'	M'_F	$\overline{M}'_F$	$\overline{M}_F$	d_F
-	0	14,51551 14,51517 14,51629 14,51646	14,51586	14,53618	0,77878
A	0,10	14,54814 14,54680 14,54751 14,54849	14,54774	14,56811	0,79049
A	0,20	14,58264 14,58369 14,58328 14,58224	14,58296	14,60338	0,78238
B	0,10	14,71157 14,71127 14,71166 14,71236	14,71172	14,73202	0,78927
B	0,20	14,91176 14,91035 14,91086 14,91077	14,91093	14,93121	0,79995

5. Lösungsmittel: Cyclohexanon

Gelöstes	c'	M'_F	$\overline{M}'_F$	$\overline{M}_F$	d_F
-	0	17,48800 17,48839 17,48860 17,48872	17,48843	17,50819	0,93801
A	0,10	17,48180 17,48297 17,48238 17,48359	17,48269	17,50245	0,93770
A	0,20	17,47619 17,47592 17,47526 17,47591	17,47582	17,49557	0,93733
B	0,10	17,63970 17,63936 17,63963 17,64066	17,63984	17,65960	0,94612
B	0,20	17,80756 17,80755 17,80811 17,80797	17,80780	17,82774	0,95513

6. Lösungsmittel: Propionitril

Gelöstes	c'	M'_F	$\bar{M}'_F$	$\bar{M}_F$	d_F
-	0	14,38867	14,38744	14,40787	0,77191
		14,38712			
		14,38646			
		14,38749			
A	0,10	14,41960	14,41929	14,43977	0,77362
		14,41932			
		14,41856			
		14,41969			
B	0,10	14,57293	14,57314	14,59354	0,78185
		14,57252			
		14,57410			
		14,57299			
-	0	14,38712	14,38781	14,40824	0,77193
		14,38786			
		14,38823			
		14,38804			
A	0,05	14,40481	14,40468	14,42513	0,77283
		14,40515			
		14,40458			
		14,40417			
A	0,10	14,42133	14,42116	14,44164	0,77372
		14,42095			
		14,42110			
		14,42195			
B	0,05	14,48055	14,48097	14,50124	0,77691
		14,48185			
		14,48080			
		14,48068			
B	0,10	14,57276	14,57285	14,59325	0,78184
		14,57305			
		14,57295			
		14,57262			

7. Lösungsmittel: Benzonitril

Gelöstes	c'	M'_F	$\bar{M}'_F$	$\bar{M}_F$	d_F
-	o	18,57oo4 18,57o3o 18,56942 18,56984	18,56988	18,58975	o,99595
A	o,o5	18,56498 18,566o3 18,5667o 18,56665	18,566o9	18,58596	o,99575
A	o,1o	18,55981 18,56o17 18,56o3o 18,56o32	18,56o49	18,58o35	o,99545
B	o,o5	18,63412 18,634oo 18,63496 18,63381	18,63432	18,654o7	o,9994o
B	o,1o	18,6968o 18,696o9 18,69623 18,69784	18,69674	18,71656	1,oo275

8. Lösungsmittel: Nitrobenzol

Gelöstes	c'	M'_F	$\bar{M}'_F$	$\bar{M}_F$	d_F
-	o	22,25223 22,25227 22,25287 22,2524o	22,25244	22,272o2	1,19323
A	o,o2	22,243o8 22,24289 22,24234 22,24181	22,24253	22,2621o	1,1927o
A	o,1o	22,2o7o1 22,2o762 22,2o86o 22,2o925	22,2o812	22,22766	1,19o85
B	o,o2	22,265o5 22,26616 22,26536 22,26598	22,26564	22,28523	1,19394
B	o,1o	22,32675 22,3269o 22,32681 22,32694	22,32685	22,34626	1,19721

9. Lösungsmittel: Methylenchlorid

Gelöstes	c'	M'_F	$\overline{M}'_F$	$\overline{M}_F$	d_F
-	o	24,3485o 24,3469o 24,3476o 24,34635	24,34734	24,36657	1,3o545
A	o,2o	24,2o1oo 24,1992o 24,199o2 24,2oo45	24,19992	24,219o4	1,29754
B	o,2o	24,4495o 24,44945 24,4485o 24,4499o	24,44934	24,46841	1,31o9o

1o. Flüssigkeit: Wasser

M'_F	$\overline{M}'_F$	$\overline{M}_F$	v_F(ml)
18,56612 18,56459 18,56393 18,56494	18,5649o	18,58458	18,6653

DK-Werte von Toluol in Abhängigkeit vom Druck bei 3o° C

1. Meßreihe

Druck (kp/cm^2)	DK
1	2,3621
1o2	2,3785
211	2,3939
3o1	2,4o64
399	2,4184
498	2,4297
597	2,44o2

2. Meßreihe

Druck (kp/cm^2)	DK
1	2,3618
1o5	2,3786
2o4	2,3932
3oo	2,4o68
399	2,4188
496	2,4298
597	2,4411

DK-Werte von Brombenzol in Abhängigkeit vom Druck bei 3o° C

1. Meßreihe

Druck (kp/cm^2)	DK
1	5,2884
-	-
1o7	5,3252
199	5,354o
297	5,3842
399	5,4117
498	5,4388
597	5,4647

2. Meßreihe

Druck (kp/cm^2)	DK
1	5,289o
59	5,31o3
1o9	5,3271
2o1	5,3559
3oo	5,3862
4oo	5,4145
498	5,4412
597	5,4661

DK-Werte von Methylenchlorid in Abhängigkeit vom Druck bei 3o° C

1. Meßreihe

Druck (kp/cm^2)	DK
1	8,6461
53	8,7o99
99	8,76o1
2o1	8,8669
297	8,9639
399	9,o561
497	9,1377
-	-

2. Meßreihe

Druck (kp/cm^2)	DK
1	8,6442
52	8,71o8
1o3	8,7721
2oo	8,8773
298	8,9715
397	9,o648
499	9,1483
6oo	9,2266

DK-Werte von Cyclohexanon in Abhängigkeit vom Druck bei 3o° C

1. Meßreihe

Druck (kp/cm²)	DK
1	15,4353
52	15,4911
1o2	15,5492
2o1	15,66oo
3oo	15,7648
399	15,8574
498	15,9436
597	16,o289

2. Meßreihe

Druck (kp/cm²)	DK
1	15,4242
54	15,4959
1o2	15,5524
198	15,6567
3oo	15,7638
4o1	15,8598
5oo	15,9474
597	16,o294

DK-Werte von Propionitril in Abhängigkeit vom Druck bei 3o° C

1. Meßreihe

Druck (kp/cm²)	DK
1	27,9o9
52	28,o59
1o5	28,221
2o1	28,46o
3oo	28,7o3
399	28,922
498	29,126
597	29,319

2. Meßreihe

Druck (kp/cm²)	DK
1	27,9o6
52	28,o51
1o2	28,213
2o1	28,466
3o2	28,711
399	28,922
498	29,13o
597	29,322

DK-Werte von Benzonitril in Abhängigkeit vom Druck bei 3o° C

1. Meßreihe

Druck (kp/cm²)	DK
1	24,912
52	24,99o
1o5	25,o63
2o1	25,192
298	25,326
399	25,462
498	25,576
597	25,685

2. Meßreihe

Druck (kp/cm²)	DK
1	24,911
54	24,999
1o2	25,o68
2o6	25,215
3oo	25,34o
399	25,461
498	25,572
593	25,662

Korrekturwerte

Für die Auswertung unserer Ergebnisse wurden folgende Daten verwendet:

Tabelle (1)

Lösungsmittel	d_{2o}/d_{3o}	d_{2o}/d_{4o}	d_{2o}/d_{5o}	Literatur
Toluol	1,o1o8	1,o218	1,o331	B. E. 1926
Methylenchlorid	1,o15	1,o3o	1,o45	YOUNG 191o
Chlorbenzol	1,o1oo	1,o2o3	1,o3o6	YOUNG 191o
Brombenzol	1,oo9	1,o18	1,o28	YOUNG 191o
Nitrobenzol	1,oo81	1,o165	1,o249	PERKIN 1896
Aceton	1,o148	1,o299	1,o461	PRICE 1919
Cyclohexanon	1,oo95	1,o192	1,o291	B. E. 1937
Benzonitril	1,oo88	1,o178	1,o27o	B. E. 1935
Propionitril	1,o134	1,o271	1,o411	DARAGAN 1935

Anmerkung: Alle Werte der Tabelle (1) beziehen sich auf Normaldruck.

Tabelle (2)

Lösungsmittel	d_{2o}	V_{2o} $1o^3$	Literatur
Toluol	o,86814	1o6,1	B. E. 1926
Methylenchlorid	1,326	64,o1	YOUNG 191o
Chlorbenzol	1,1o62	1o1,8	YOUNG 191o
Brombenzol	1,4948	1o5,o	YOUNG 191o
Nitrobenzol	1,2o32	1o2,3	PERKIN 1896
Aceton	o,79o82	73,44	PRICE 1919
Cyclohexanon	o,94655	1o3,7	B. E. 1937
Benzonitril	1,oo5o7	1o2,6	B. E. 1935
Propionitril	o,78182	7o,45	DREISBACH u. MARTIN 1949

Anmerkung: Alle Werte der Tabelle (2) gelten für Normaldruck. Die Einheit der Angaben für d_{2o} ist 1 g/ml; die Literaturangaben beziehen sich auf d_{2o}. Die Einheit der Angaben für das Molvolumen V_{2o} ist 1 l. Die zur Bestimmung von V_{2o} benötigten Molmassen der Lösungsmittel wurden der bereits zitierten Ausgabe des "Handbook of Chemistry and Physics" (19) entnommen.

Analyse des Reaktionsproduktes

Ähnlich wie TSCHITSCHIBABIN (1o) beschränkten wir uns bei der Analyse des Reaktionsproduktes, das bei der chemischen Umsetzung von ω-Bromacetophenon mit α-Picolin gebildet wird, auf eine maßanalytische Bestimmung des Bromgehaltes. Wir bedienten uns dabei nicht wie TSCHITSCHIBABIN einer gravimetrischen, sondern einer titrimetrischen Methode.

Gleiche Volumina äquimolarer (o,2 mol/l) Vorratslösungen von α-Picolin und ω-Bromacetophenon in Chlorbenzol wurden gemischt und in einem Glasgefäß einige Tage bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt; es herrschten somit gleiche Reaktionsbedingungen wie bei unseren kinetischen Untersuchungen.

Das Reaktionsprodukt (weiße Kristalle) wurde abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und in einem Exsiccator unter Vakuum getrocknet.

Sodann wurde eine methanolische (Methanol p.a.) Lösung angesetzt, die o,2943 g Substanz pro 1oo ml Lösung enthielt. Davon wurden zweimal je 1o ml Lösung mit n/1oo $AgNO_3$-Lösung titriert und dabei 9,96 und 9,98 ml verbraucht. Der Durchschnittsverbrauch entspricht einem Bromgehalt von 27,o7 %.

TSCHITSCHIBABIN gibt an, daß o,3665 g Substanz die gleiche Masse Brom enthalten wie o,2346 g AgBr. Dies entspricht einem Bromgehalt von 27,13 %.

Ebenso wie TSCHITSCHIBABIN schließen wir daraus, daß das Reaktionsprodukt mit N-Phenacyl-α-picoliniumbromid, das theoretisch 27,35 % Brom enthält, identisch ist.

Für die Auswertung der Untersuchungsergebnisse verwendeten wir Atomgewichte, die von KÜSTER/THIEL/FISCHBECK in "Logarithmische Rechentafeln" (Walter De Gruyter & Co / 1956) zusammengestellt sind.

L e b e n s l a u f

Am 9. Mai 1934 wurde ich als Sohn des Oberdirektors Adolf Schmidt und seiner Ehefrau Adelheid Schmidt, geb. Schlegl, in Wiesengrund, Kreis Mies, geboren.

Nachdem ich zunächst in Wiesengrund eingeschult worden war, besuchte ich in Reichenberg die Grundschule von Januar 194o bis Herbst 1944 und anschließend bis Kriegsende das dortige humanistische Gymnasium.
Im April 1946 nahm ich am Realgymnasium in Lauterbach (Oberhessen) den unterbrochenen Schulbesuch wieder auf. Von Herbst 195o bis zur Reifeprüfung im März 1955 besuchte ich das Leibniz-Realgymnasium in Frankfurt (Main)-Hoechst.

Im Mai 1955 begann ich das Studium der Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt (Main) und legte hier im Januar 1958 das Diplom-Chemiker-Vorexamen ab. Nach einer Unterbrechung von 5 Semestern, in denen ich an der Maximilian-Universität in München studierte, setzte ich an der Frankfurter Universität meine Ausbildung fort und legte hier im Juni 1961 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Danach fertigte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr.H.Hartmann am Institut für Physikalische Chemie eine Diplomarbeit über "Hochtemperaturoxydation von Zirkon und Zirkon/Niob-Legierungen verschiedener Wärmebehandlung in Kohlendioxyd- und Sauerstoffatmosphäre" an.
Die vorliegende Arbeit führte ich ebenfalls unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Hartmann im gleichen Institut aus.
Seit 1o. Januar 1964 bin ich verheiratet.